



# Structuration et défauts de surface et de volume lors du séchage de suspensions colloïdales

Abdulgadir Ahmed Abusaksaka

## ► To cite this version:

Abdulgadir Ahmed Abusaksaka. Structuration et défauts de surface et de volume lors du séchage de suspensions colloïdales. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENI089 . tel-01204781

**HAL Id: tel-01204781**

**<https://theses.hal.science/tel-01204781>**

Submitted on 24 Sep 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie (2MGE)**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Abdulgadir Ahmed ABUSAKSAKA**

Thèse dirigée par **Yahya RHARBI**

préparée au sein du **Laboratoire Rhéologie et Procédés Grenoble**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2-Ingénierie-Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production.**

## Structuration et défauts de surface et de volume lors du séchage de suspensions colloïdales

Thèse soutenue publiquement le **16 octobre 2013**  
devant le jury composé de :

**M. Pascal Jay**

Professeur, UJF Grenoble, Président

**M. Ludovic Pauchard**

Chargé de Recherche, FAST Orsay, CRNS, Rapporteur

**M. Yves Holl**

Professeur, ECPM Strasbourg, Rapporteur

**M. Yahya Rharbi**

Chargé de Recherche, Laboratoire Rhéologie et Procédés, CNRS,  
Directeur de Thèse

**M. Komla Ako**, maître de conférence, UJF Grenoble, invité



---

---

## Remerciements

J'adresse mes plus vifs remerciements au Dr Yahya Rharbi, le directeur de ma thèse pour la confiance et le soutien qu'il m'a accordé au cours de son encadrement de ma thèse. Je souhaite également vivement le remercier pour ses conseils avisés et ses encouragements dans les moments difficiles. Je tiens à remercier aussi et en particulier Madame Nadia El Kissi directrice du Laboratoire Rhéologie et Procédés de Grenoble. J'adresse également mes plus vifs remerciements aux membres du jury qui ont évalué ce travail de thèse, Professeur Pascal Jay, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail, Professeur Yves Holl, Professeur à l'Institut Charles Sadron à Strasbourg et Dr. Ludovic Pauchard, Chargé de recherche au CNRS, pour avoir accepté d'évaluer ma thèse en qualité de rapporteurs. Un grand merci aussi à Monsieur AKO KOMLA, maître de conférence invité et Monsieur Albert Magnin, directeur Recherche au laboratoire rhéologie et Procédés de Grenoble.

Je remercie également à Mme H. Galliard, Mr M. Karrouch, Mr E. Faivre, Mr D. Blès et Mr F. Huguenel pour leur aide précieuse dans les manip et leur rigueur scientifique, aussi à tous les membres du laboratoire Rhéologie et Procédés de Grenoble.

Enfin, merci à ma famille pour leur soutien durant toutes mes études.

---

---

## Résumé :

La maîtrise de la fabrication de films de suspension colloïdale par évaporation constitue encore à ce jour, un véritable verrou scientifique pour l'élaboration des matériaux. Le séchage de suspensions colloïdales entraîne souvent des défauts de surface et de volume dans le film. Lorsque les particules sont molles, les films sont continus mais présentent des défauts de plissement de surface. Lorsque les particules sont dures (latex vitreux, silice..), le film se fissure et se délamine. Ces défauts sont souvent liés aux contraintes résiduelles dans le gel à la fin du séchage qui sont dues à la pression capillaire causée par la déformation des ménisques d'eau à la surface des films. Par contre on ne connaît pas encore l'échelle de taille où agit la contrainte ni la relation entre la contrainte et la période des craquelures.

Dans ce travail de thèse, nous étudions la morphologie des craquelures dans des films de divers mélanges de suspensions colloïdales, élaborés par séchage. Ces mélanges sont composés de particules dures (polystyrène et PBMA réticulés) et molles (PBA et PBMA). La structure nanométrique de ces mélanges est caractérisée par diffusion de neutron et par turbidité. Nous disposons de mélanges avec diverses structures et divers états de dispersion. Certains mélanges contiennent des particules dispersées à l'échelle nanométrique (l'ordre de grandeur est celle de la taille des particules - 50 nm) alors que d'autres contiennent des particules agrégées. L'étude de la morphologie des craquelures est réalisée sur des gouttes sessiles avec séchage à la surface libre. Des craquelures radiales périodiques sont observées lors du séchage. Nous observons que la période des craquelures augmente avec l'augmentation de la fraction en particules molles et de la température mais toute en conservant la périodicité. Nous avons mis en évidence que le rapport : période des craquelures sur l'épaisseur des films  $\lambda/h$  est le seul paramètre qui décrit parfaitement la morphologie des craquelures pour un séchage au niveau d'une surface libre. Nous avons aussi démontré que ce rapport  $\lambda/h$  ne peut pas descendre au-dessous de 2 même dans le cas de particules vitreuses. Le séchage induit de fortes contraintes résiduelles dans le gel qui permettent à certaines fibres situées entre deux craquelures de délaminer radialement. Ce phénomène de délamination s'estompe avec la dissipation des contraintes. Nous avons démontré que le modèle mécanique de Russel ne permet pas de décrire la période de craquelures loin de la contrainte critique. Nous proposons ainsi dans le cadre de notre travail, un autre modèle plus à même à caractériser la périodicité de ces craquelures. Nous avons remarqué que les propriétés du substrat n'ont aucune incidence sur la morphologie des craquelures. Le taux d'évaporation modifie la morphologie des craquelures, où dans le cas d'un séchage rapide, on obtient des fibres décollées longues unidirectionnelles tandis que pour le cas d'un séchage lent, on assiste à la formation de craquelures non décollées avec apparition de craquelures secondaires transverses.

**Mots clés :** film de latex, séchage, mélange de polymère, craquelures, délamination, colloïdes, goutte sessile.

---

## Abstract:

Controlling the production of colloidal suspension films by evaporation is still, nowadays, a truly scientific obstacle for materials development. The drying of colloidal suspensions leads often to surface and volume defects in the film. When the particles are soft, films are continuous but have several folding surface defects. However, when the particles are hard (glassy latex, silica,...), the film tends to crack and to be delaminated. These defects are often associated with residual stresses in the gel at the end of drying, due to the capillary pressure caused by the water menisci deformation at the film surface. Nevertheless, neither the size scale where constraint acts nor the relation between stress and cracking time were known.

In this thesis we present the study of cracks morphology observed in films of different colloidal suspension mixtures obtained by a drying process. These mixtures are composed of hard (polystyrene crosslinked PBMA) and soft (PBA and PBMA) particles. The nanometric structure of these mixtures is obtained through neutron scattering and turbidity studies. We have mixtures with different structures and different states of dispersion. While some mixtures contain dispersed particles at a nanoscale, with an order of magnitude same as the particles size - 50 nm, some others contain aggregated particles. The study of cracks morphology is performed on sessile drops by drying at the free surface. Periodic radial cracks are observed during drying. We also observe that cracks period increase with the increment of soft particles fraction and temperature, but keeping constant its periodicity. We have demonstrated that the ratio: crack period between film thickness, i.e.  $\lambda/h$ , is the only parameter that describes perfectly cracks morphology for a drying process at a free surface. We also demonstrated that this relation ( $\lambda/h$ ) couldn't decrease below 2 even in the case of glassy particles. Drying process induces high residual stresses in the gel, allowing to some fibers located between two cracks to delaminate radially. This delamination phenomenon fades with dissipation constraints. We have also established that the Russel's mechanical model does not describe the period of cracks near the critical stress. Therefore, in this work we propose another model able to characterize the periodicity of the cracks. We noticed that the properties of the substrate did not affect cracks morphology. The evaporation rate changes the morphology of cracks, which in the case of a quick drying it is possible to obtain unidirectional long loose fibers. However, for a slow drying, we are witnessing the formation of not protruding cracks with the apparition of secondary transverse cracks.

**Keywords:** latex film, polymer nanoblend, drying, cracks, colloids, sessile drop

## Sommaire

<b>I CHAPITRE : INTRODUCTION GENERALE ET BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>14</b>
<b>I.1 Introduction.....</b>	<b>14</b>
<b>I.2 Etude bibliographiques .....</b>	<b>20</b>
<b>I.2.1 Mécanisme de formation de film à partir de suspension colloïdale.....</b>	<b>20</b>
<b>I.2.2 Cinétique de séchage de suspension colloïdale .....</b>	<b>21</b>
<b>I.2.3 Séchage de goutte sessile de suspensions colloïdales .....</b>	<b>21</b>
<b>I.2.4 Mécanique de formation de film par séchage de suspensions colloïdales déformables.....</b>	<b>22</b>
<b>I.2.5 Mécanique de formation de film par séchage de suspensions colloïdales non déformables.....</b>	<b>24</b>
<b>I.2.5.1 Contraintes de gel lors de séchage une suspension colloïdale .....</b>	<b>25</b>
<b>I.2.5.2 Craquelures lors de séchage de suspension colloïdale .....</b>	<b>26</b>
<b>I.2.5.3 Délamination lors de séchage de suspension colloïdale.....</b>	<b>29</b>
<b>II. CHAPITRE : MATERIAUX ET METHODES .....</b>	<b>35</b>
<b>II.1 Introduction de la polymérisation en émulsion.....</b>	<b>35</b>
<b>II.2. Matériaux et dispositif expérimental de synthèse .....</b>	<b>36</b>
<b>II.2.1. Synthèse des particules non réticulées.....</b>	<b>37</b>
<b>II.2.3. Synthèse des particules réticulées .....</b>	<b>37</b>
<b>II.2.4. Le traitement de polymère avec les résines échangeuses d'ions .....</b>	<b>38</b>
<b>II.3 CARACTERISATION DES POLYMERES SYNTHETISES ..</b>	<b>38</b>
<b>II.3.1 La taille des particules .....</b>	<b>38</b>
<b>II.3.2 Température de transition vitreuse <math>T_g</math> des polymères.....</b>	<b>40</b>
<b>II.4.1 Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA).....</b>	<b>41</b>
<b>II.4.2 Profilomètre .....</b>	<b>42</b>
<b>II.4.3 Le rhéomètre.....</b>	<b>43</b>



## **Tables des matières**

---

<b>II.4.4 L'Analyse Thermomécanique Dynamique (DMA).....</b>	<b>44</b>
<b>II.4.5 Spectrophotomètre .....</b>	<b>45</b>
<b>II.4.6 Visualisation microscopiques .....</b>	<b>46</b>
<b>II.5 PREPARATIONS ET METHODES DE SECHAGE .....</b>	<b>46</b>
<b>III CHAPITRE : STRUCTURE ET PROPRIETES MECANIQUES DES MATERIAUX DE MELANGE .....</b>	<b>52</b>
<b>III.1 Introduction.....</b>	<b>52</b>
<b>III.1.1 Elaboration des mélanges .....</b>	<b>54</b>
<b>III.2 Caractérisation de la structure des mélanges par turbidité .....</b>	<b>55</b>
<b>III.2.1 Mélange de PBMA/PBMA réticulé.....</b>	<b>55</b>
<b>III.2.2 Mélanges PBMA/PS et PBA/PS. ....</b>	<b>57</b>
<b>III.3 Caractérisation de la structure des mélanges par diffusion de neutrons .....</b>	<b>59</b>
<b>III.3.1 Structure des films PS et PBMA .....</b>	<b>60</b>
<b>III.3.2 Structure des mélanges PS dans le PBMA .....</b>	<b>61</b>
<b>III.3.3 Structure des mélanges PS dans le PBA.....</b>	<b>62</b>
<b>III.4 Propriétés mécaniques et rhéologiques des mélanges .....</b>	<b>64</b>
<b>III.4.1 Caractérisation mécanique de films colloïdaux par analyse mécanique dynamique (DMA).....</b>	<b>64</b>
<b>III.5 Caractérisation rhéologique des films de mélange colloïdaux. ....</b>	<b>68</b>
<b>III.5.1 Caractérisation d'un film de mélange colloïdal PBMA/PBMA-R10% .....</b>	<b>68</b>
<b>III.5.2 Caractérisation des films de mélange colloïdal PBMA/PBMA-R20% .....</b>	<b>69</b>
<b>IV CHAPITRE : DEFAUTS LORS DE SECHAGE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES .....</b>	<b>76</b>
<b>IV.1 Section 1 .....</b>	<b>76</b>
<b>IV.1.1 Cinétique de séchage de goutte sessile de suspension colloïdale .....</b>	<b>76</b>
<b>IV.2 Section 2. ....</b>	<b>79</b>
<b>IV.2.1 Dynamique de déplacement du front de séchage .....</b>	<b>79</b>

# Tables des matières

---

<b>IV.2.2 Morphologie de goutte sessile après séchage .....</b>	<b>79</b>
IV.2.2.1 Goutte sessile d'une suspension simple PBMA, PS, PBA .....	80
IV.2.2.2 Morphologie d'une goutte sessile de suspension complexe .....	82
<b>IV.2.3 Les défauts lors de séchage de suspension colloïdale .....</b>	<b>84</b>
 <b>IV.3 Section 3.....</b>	<b>86</b>
<b>IV.3.1 Morphologie des craquelures. ....</b>	<b>86</b>
<b>IV.3.2 Craquelure dans les mélanges de nanoparticules dures et molles .....</b>	<b>90</b>
IV.3.2.1 Effet de la composition du mélange sur la morphologie des craquelures.....	90
<b>IV.3.3 Dépendance du paramètre de périodicité des craquelures sur la composition du mélange.....</b>	<b>92</b>
IV.3.3.1 Délamination du film de suspension colloïdal.....	94
 <b>IV.4 Section 4.....</b>	<b>97</b>
<b>IV.4.1 Effet de la température de séchage sur la morphologie de craquelure dans les mélanges de nanoparticules dures et molles .....</b>	<b>97</b>
IV.4.1.1 Effet de la température de séchage sur la délamination.....	97
IV.4.1.2 Effet de la température de séchage sur la période des craquelures.....	100
<b>IV.4.2 Rôle des contraintes dans le gel sur la morphologie des craquelures.....</b>	<b>103</b>
IV.4.2.1 Dépendance de la période des craquelures de la contrainte dans le gel.....	103
IV.4.2.2 Valeur limite de la période de craquelures .....	105
IV.4.2.3 Comparaison de la période de craquelure avec le modèle mécanique de Russel ... ..	106
IV.4.2.4 Délamination transverse des fibres après craquelures .....	108
IV.4.2.5 Evolution des craquelures.....	109
IV.4.2.6 Nouveau modèle de craquelures .....	110
<b>IV.4.3 Effet de la contrainte sur la délamination radiale.....</b>	<b>112</b>
<b>IV.4.4 Plissement de la surface des films sans craquelures.....</b>	<b>112</b>
 <b>IV.5 Section 5.....</b>	<b>114</b>
<b>IV.5.1 Effet de la nature des polymères .....</b>	<b>114</b>
IV.5.1.1 Effet de l'hétérogénéité sur la période de craquelures.....	114
IV.5.1.2 Effet de l'hétérogénéité sur la délamination .....	116
IV.5.1.3 Effet de la réticulation des particules et leur comportement mécanique sur la morphologie des craquelures .....	117
IV.5.1.4 Effet de la chimie de surface sur la morphologie des craquelures.....	119
IV.5.1.4.1 Effet du taux de séchage sur la morphologie du film.....	121
 <b>IV.6 Conclusion .....</b>	<b>125</b>
 <b>V CHAPITRE V: .....</b>	<b>130</b>
<b>V.1 Conclusion Générale.....</b>	<b>130</b>

## **Tables des matières**

---

<b>V.2</b>	<b>Nomenclature .....</b>	<b>133</b>
<b>V.3</b>	<b>Annexe.....</b>	<b>134</b>
<b>V.4</b>	<b>Références.....</b>	<b>135</b>

# **Chapitre I**

## **Introduction générale et bibliographie**



<b>I</b>	<b>CHAPITRE : INTRODUCTION GENERALE ET BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>14</b>
<b>I.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>14</b>
<b>I.2</b>	<b>Etude bibliographiques .....</b>	<b>20</b>
I.2.1	Mécanisme de formation de film à partir de suspension colloïdale. ....	20
I.2.2	Cinétique de séchage de suspension colloïdale .....	21
I.2.3	Séchage de goutte sessile de suspensions colloïdales .....	21
I.2.4	Mécanique de formation de film par séchage de suspensions colloïdales déformables .....	22
I.2.5	Mécanique de formation de film par séchage de suspensions colloïdales non déformables. ....	24
I.2.5.1	Contraintes de gel lors de séchage une suspension colloïdale.....	25
I.2.5.2	Craquelures lors de séchage de suspension colloïdale .....	26
I.2.5.3	Délamination lors de séchage de suspension colloïdale .....	29

# **I Chapitre : Introduction générale et bibliographie**

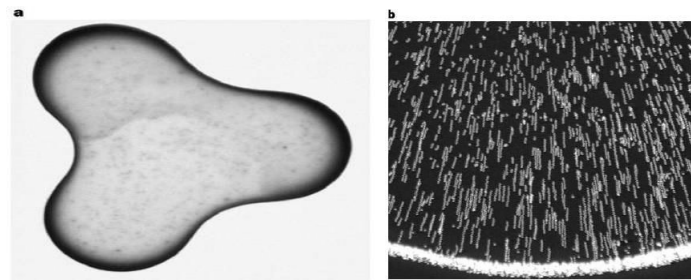
## **I.1 Introduction**

Les films de polymère se trouvent au centre d'un large spectre d'applications dans notre vie quotidienne. Ils ont comme but d'améliorer les propriétés de surface des matériaux. Par exemple, les revêtements peuvent servir pour préserver ou améliorer l'apparence, l'adhésion, la résistance à la corrosion, la mouillabilité ou ajuster les propriétés de surface face aux contraintes mécaniques et chimiques (ultraviolets, eau, oxydation (corrosion), température, moisissures...). On les trouve dans tous les secteurs industriels; bâtiment, automobiles, nanotechnologie; par exemple dans la fabrication de composants électroniques tels que les cellules photovoltaïques. En raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices, afin d'améliorer leur résistance à l'usure, à la corrosion, pour modifier les propriétés optiques (antireflet) ou pour fonctionnaliser les matériaux (surfaces autonettoyantes).

Les méthodes de mise en forme de ces films sont aussi diversifiées; enduction, coulée évaporation, spin-coating, procédé de poudre, pulvérisation, etc. Ces méthodes doivent répondre à des cahiers des charges imposés par l'utilisation du produit, en termes de défauts de surface et de volume, de rugosité, de fonctionnalité etc. L'ultime objectif du procédé idéal est de produire des films exempts de défauts de surface et de volume, tout en respectant les fonctionnalités des particules.

L'évaporation de suspensions colloïdales est un des procédés les plus utilisés dans l'industrie des revêtements. Cette méthode engendre des difficultés et des problèmes comme (i) l'uniformité de distribution de la matière dans le film lors du séchage de suspensions complexes. (ii) La maîtrise de l'état de surface des films (plissement, flambement) qui doit être contrôlé soit en vue de l'homogénéisation de leur répartition sur la surface, ou soit dans le but de les éliminer <sup>[1,2]</sup>. (iii) Lorsqu'il s'agit d'évaporation de suspensions colloïdales dures comme les latex vitreux ou la silice, les défauts de volume (craquelure, délamination) deviennent les problèmes principaux de ces procédés <sup>[3,4]</sup>. Pour éliminer ces défauts, il faut d'abord en déterminer la localisation, ainsi que le moment de leur apparition. Dans le cadre de ce travail, nous étudions les défauts surfaciques et volumiques des films obtenus par un séchage à surface libre. Nous étudions le séchage de suspensions colloïdales de particules avec des propriétés nano-mécaniques maîtrisées et une morphologie contrôlée à toutes les échelles.

Le séchage de suspension colloïdale à surface libre est un processus complexe qui engendre plusieurs phénomènes (séchage hétérogène, écoulement capillaire, instabilités hydrodynamique et mécanique, ségrégation et agrégation, plissement de surface, craquelure et délamination etc.). La morphologie de surface des films infinis n'est à ce jour pas encore très bien maîtrisée <sup>[6,7]</sup>. Les irrégularités de surface qui apparaissent sont effectivement riches en problèmes physiques. Le séchage de petites gouttes est dominé par les effets de ligne triple (solution-substrat-air). Ce processus peut donner lieu à des phénomènes de structurations intéressants et des morphologies fortement influencées par les particularités du séchage à la ligne de contact <sup>[5,2]</sup>. Le travail majeur que l'on peut citer ici est celui de Deegan et al. <sup>[5,8]</sup> concernant la formation de dépôts de matière en couronne en fin du séchage (Figure I:1-a). Ce phénomène a été expliqué par le fait que le taux de séchage de la goutte est important près du bord. Le bord de la goutte se retrouve piégé sur le substrat et ne peut pas suivre la diminution du volume de la goutte durant le séchage. Le fluide est alors entraîné par capillarité vers le bord pour rétablir la forme de la goutte. La matière solide est abandonnée sur le substrat formant ainsi une tache (Figure I:1-b).



**Figure I:1** : Mouvement des particules vers la périphérie à la fin du séchage d'une goutte de café (Deegan et al. 1997) <sup>[5]</sup>.

Pendant le séchage d'une suspension colloïdale, la vitesse de séchage au début du processus est constante et la suspension se comporte comme de l'eau pure. Cette vitesse commence à diminuer au cours du séchage et la concentration des particules augmente. Près de la concentration de close-compact, les ménisques particules/eau/air se déforment à la surface des films, ce qui génère une pression capillaire. Avec l'effet de l'évaporation, le rayon de courbure des ménisques  $R_0$  devient de plus en plus petit qui provoquant de cette manière une dépression dans le liquide sur la partie supérieure du gel. Cette dépression traduite par la pression capillaire, est fonction de la tension de surface  $\gamma_{e,a}$  du liquide avec l'air, le rayon de courbure des ménisques  $R_0$  et l'angle de contact que fait l'interface eau/air avec la surface des particules. La loi de Laplace a pour expression :



$$\Delta P = -2 \frac{\gamma_{e,a}}{R_0} \cos(\beta) \quad \dots\dots\dots \text{Équation I-1}$$

Le gradient de pression produit dans l'épaisseur du film provoque le transport de l'eau vers l'interface film/air à travers les espaces inter-particules. Ce transport devient de plus en plus lent et dépendant des rétentions qui persistent entre l'eau et les particules. Une fois que le réseau de particules devient compact, l'interface liquide/vapeur pénètre du haut du gel dans son épaisseur. Les pores se vident progressivement de toute l'eau et la vitesse d'évaporation qui devient insensible aux conditions extérieures chute d'une manière remarquable <sup>[24]</sup>. Lors du séchage des suspensions colloïdales, la vitesse d'évaporation ainsi que la diffusion contrôlent la distribution spatiale des particules. Dès lors, ces deux facteurs conditionnent la structure du gel qui sera formée lors du séchage. Le nombre adimensionnel de Péclet renseigne sur la distribution verticale des particules dans le film de suspension colloïdale <sup>[24,32]</sup>. Ce nombre fait intervenir deux échelles de temps :

Un temps caractéristique d'évaporation  $t_{ev} \approx h_0 / \dot{E}$  où :

$$\dot{E} = \frac{D n_{es}}{h_{es}} \left( \frac{1 - RH}{n_{el}} \right) \quad \dots\dots\dots \text{Équation I-2}$$

où D est le coefficient de diffusion de l'eau dans l'air,  $h_{es}$  est une longueur caractérisant la couche de vapeur d'eau saturante,  $RH = n_{e\infty}/n_{es}$  est l'hygrométrie de l'air loin de la couche,  $n_{el}$ ,  $n_{es}$  et  $n_{e\infty}$ , sont les nombres de molécules d'eau par unité de volume dans l'eau pure à l'état liquide, à l'état de vapeur d'eau saturante et dans l'air loin de la couche. Malgré son apparente simplicité, l'application de cette formule nécessite la connaissance de l'épaisseur  $h_{es}$  de la vapeur d'eau saturante. Or cette épaisseur dépend fortement de la géométrie du film et de son environnement. En pratique elle est difficile à déterminer, si bien qu'en général on a plutôt recours à la mesure directe de la perte d'eau pour évaluer  $\dot{E}$ .

On définit également un temps caractéristique  $t_{diff} \approx h_0^2 / D_0$  correspondant à la diffusion d'une particule colloïdale dans l'épaisseur du film, avec  $h_0$  l'épaisseur initiale du film et  $D_0$  le coefficient de diffusion donné par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{k_b}{6\pi\mu_e R_p} T \quad \dots\dots\dots \text{Équation I-3}$$

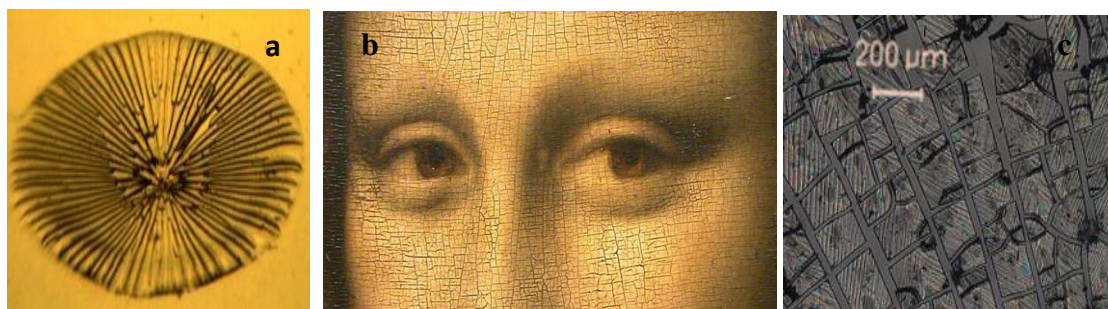
Où  $k_b$  et  $T$  sont respectivement la constante de Boltzmann et la température du milieu,  $\mu_e$  est la viscosité de l'eau,  $R_p$  le rayon des particules. Le nombre de Péclet défini comme le rapport de ces deux temps caractéristiques est alors donné par l'expression :

$$P_e = \frac{t_{diff}}{t_{ev}} \cong \frac{h_0}{D_0} E = \frac{6\pi\mu_e R_p h_0 E}{k_b T} \quad \text{..... Équation I-4}$$

Si  $Pe < 1$  la diffusion est rapide par rapport au séchage et la dispersion des particules est uniforme dans le volume. Pour  $Pe > 1$ , les particules diffusent moins dans le film et se concentrent à la surface d'évaporation pour former une peau.

Dans le cas de particules molles, ces dernières se déforment pour former un film continu (Figure I:4). Dans le cas de particules dures, les contraintes sont plus importantes, ce qui aboutit à la fissuration du film et sa délamination du substrat. Par exemple, des craquelures périodiques ont été observées lors du séchage unidirectionnel forcé, de suspensions colloïdales entre deux plaques par des équipes de chercheurs tels que C. Allain et al. <sup>[14]</sup> et Weitz et al. <sup>[15]</sup> Pauchard et al <sup>[13]</sup>. Caddock et Hull <sup>[16]</sup>, Routh et al. <sup>[17]</sup>, Russel et al. <sup>[18]</sup> et Chen, K et al. <sup>[19]</sup> Rharbi et al. <sup>[77]</sup> ont également rapporté la présence de motifs périodiques lors du séchage de surfaces libres de gouttes circulaires de suspensions colloïdales dures.

La compréhension des causes et des mécanismes qui aboutissent à ces défauts constitue un passage obligé pour les démarches de fabrication et de dimensionnement des structures et de matériaux performants. Les craquelures sont présentes dans différentes structures telles que les systèmes micro-électromécaniques, les argiles, les colloïdes, les peintures, les céramiques, etc. (Figure I:2). Ce phénomène attire l'attention de nombreux chercheurs au sein de la communauté scientifique, qui essaient de comprendre les conditions de contrôle des craquelures afin d'en éviter l'occurrence. Bien que les craquelures soient en général indésirables, on peut leur trouver des applications utiles, par exemple, dans le cas de gels auto-séchant pour la décontamination des surfaces irradiées <sup>[9]</sup>.



**Figure I:2 :** (a) Craquelures radiales de film de goutte sessile. (b) Réseau de craquelures dans une toile d'art avec un motif typique "italien" de petits blocs rectangulaires. (c) Craquelures de film de suspension colloïdale.

Bien qu'il y a une masse d'études sur la fissuration durant le séchage, les craquelures n'ont pû être ni évitées, ni modélisées correctement. Plusieurs modèles ont été proposés pour prédire l'espacement des craquelures dans le séchage de suspensions de particules dures. On peut citer le model géométrique de C. Allain et al. <sup>[14]</sup>, le model hydrodynamique de Routh et al. <sup>[17,36]</sup> et le model mécanique de Russel et al. <sup>[18]</sup> En effet Russel et Tirumkudulu <sup>[18]</sup> ont proposé un model mécanique qui relie la contrainte à la morphologie des craquelures. Ils prédisent correctement l'initiation de la première craquelure et l'épaisseur critique de fissuration mais ne peuvent pas décrire la périodicité des craquelures. Afin de modéliser les contraintes responsables des craquelures, il est important de travailler sur des systèmes dans les lesquels les contraintes mécaniques peuvent être contrôlées et modifiées. Ceci peut être réalisé soit en variant la composition des suspensions en utilisant des mélanges de particules dures et molles comme dans le cas de Pauchard et al. <sup>[13]</sup> ou en variant la température près de la  $T_g$  des polymères comme dans cas de Nawaz et al. <sup>[77]</sup>. Dans cette thèse nous étudions la morphologie des craquelures dans un système colloïdal modèle dans lequel la contrainte est contrôlée à toute les échelles en utilisant deux procédures : i) en variant la composition d'un mélange de particules dures et molles à structure contrôlée. ii) en modifiant la température de séchage, afin de varier les propriétés mécaniques des particules.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons à l'étude des mécanismes inhérents à l'élaboration de films par séchage de suspensions colloïdales, à la caractérisation de leur morphologie et à la caractérisation des défauts qui apparaissent dans les films solides. Dans ce travail nous étudions la morphologie des craquelures dans un système colloïdal modèle dans lequel on maîtrise la physicochimie des particules, leurs interactions ainsi que leur morphologie à toutes les échelles. Pour cela, on réalise une étude globale dans laquelle on contrôle les interactions entre particules, leur chimie de surface, leur état de dispersion, leurs

propriétés mécaniques individuelles, leur interactions avec la surface et le taux de séchage. On étudie la relation entre ces paramètres microscopiques, la contrainte durant le séchage et la morphologie des craquelures.

Cette thèse est divisée en quatre chapitres. Dans la première partie, nous décrivons la littérature autour de la formation des films et sur l'apparition des défauts pendant le séchage de suspension colloïdale. On montre également quelques modèles décrivant la fissuration.

Dans une seconde partie, nous décrivons : (i) les méthodes de synthèse des suspensions utilisées dans le cadre de cette thèse: le PBMA, le PBMA réticulé avec des taux de réticulation différents (5%, 10%, 10% et 20%), le PBA et le PS; (ii) les protocoles de séchage utilisés; (iii) la présentation des instruments que nous avons exploité pour la caractérisation mécanique et morphologique des films.

Dans la troisième partie, nous présenterons l'étude des propriétés mécaniques de films de mélanges de suspensions. Ces mélanges sont préparés à partir de particules molles de poly butyle méthacrylate (PBMA) et de poly butyle acrylate (PBA) et des particules dures de PBMA réticulé à 5% (PBMA-R5%), à 10% (PBMA-R10%) et à 20% (PBMA-R20%) ainsi que des particules de polystyrène (PS). Différents mélanges de ces particules ont été étudiés, PBMA/PBMA-R, PBMA /PS et PBA/PS. Pour comprendre l'effet des propriétés mécaniques et la structure des mélanges sur la formation des craquelures, nous avons étudié les caractérisations rhéologiques (obtenues par rhéométrie) et mécaniques (obtenues par DMA) pour ces mélanges. Des mesures de l'état de dispersion des particules mélangées sont effectuées au travers de mesures de turbidité et de diffusion de neutron aux petits angles (DNPA). On montre que l'état de dispersion dépend de la composition du mélange; dans les mélanges PBA/PS, les particules s'agregent à faible fraction de PS alors qu'elles ne s'agregent qu'à forte fraction dans le PBMA/PS. Au contraire, les particules restent dispersées à l'échelle de la particule dans les mélanges de PBMA/PBMA-R.

Dans le quatrième chapitre, nous étudions la morphologie de films circulaires de suspensions colloïdales simples et complexes (mélange de particules dures/molles) fabriqués par séchage de gouttes sessiles. Nous avons d'abord étudié l'effet de la composition du mélange et la température de séchage sur les défauts de craquelures, de délamination et de plissements. L'influence de la présence de particules dures et molles dans le mélange a été étudiée pour différents mélanges : PBA/PS, PBMA/PS et PBMA/PBMA-R10% (PBMA/PBMA-R10%). Nous avons aussi étudié en détails l'effet de la température de séchage et la composition du mélange sur la morphologie des défauts. Des craquelures

radialement périodiques apparaissent en suivant le front de séchage. Le nombre de ces craquelures diminue avec l'augmentation de la température de séchage et avec l'augmentation de la fraction de particules molles tout en gardant leur périodicité. On démontre que la période de craquelures ( $\lambda$ ) est toujours proportionnelle à l'épaisseur du film ( $h$ ) même dans le cas de séchage par surface libre sur une goutte sessile où l'épaisseur est fortement non uniforme. Ceci nous permet de conclure que  $\lambda/h$  est le paramètre clé pour décrire la morphologie des craquelures même dans le cas de géométrie sessile avec séchage sur une surface libre. On démontre également que la période des craquelures est directement liée à la contrainte résiduelle dans le gel de particules comme à été prédit par Russel et al. <sup>[37]</sup>. Toutefois on démontre que la période de craquelures en cas de fortes contraintes mécaniques sature à une valeur entre deux et trois fois l'épaisseur, contrairement à la prédiction mécanique de Russel et al. <sup>[37]</sup> Nous avons introduit un modèle pour compléter la prédiction mécanique de Russel. Dans ce modèle, on introduit l'effet de la délamination et le retrait latéral des fibres après l'apparition de la première craquelure. On démontre que par ce retrait, le gel relaxe les contraintes résiduelles et ainsi évite les craquelures secondaires. On démontre également que les contraintes capillaires servent à former des fibres rectangulaires de taille  $\lambda = 2h$  qui peuvent relaxer leur contrainte par délamination latérale et par retrait. Nous avons complété ces résultats en étudiant l'effet du substrat et du temps de séchage sur ces défauts.

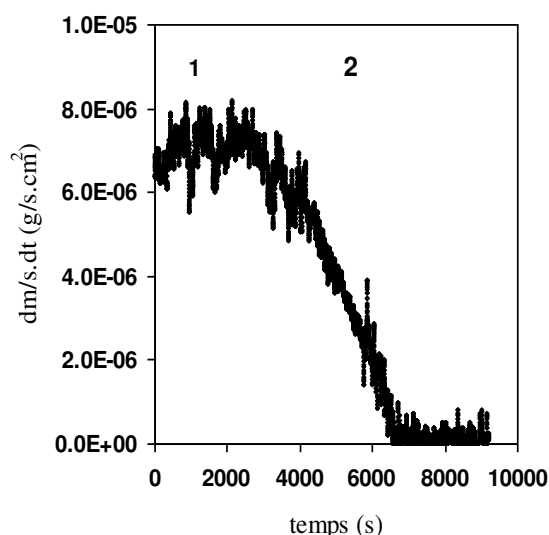
## **I.2 Etude bibliographiques**

### **I.2.1 Mécanisme de formation de film à partir de suspension colloïdale.**

La fabrication de film par séchage d'une suspension colloïdale est un processus complexe qui dépend de plusieurs paramètres interconnectés comme la rhéologie des particules (dures ou molles), les conditions et la géométrie de séchage, la structure et l'aggrégation des particules le long du processus de consolidation <sup>[41,42]</sup> etc. La formation de film est fortement liée à la géométrie de séchage. Le séchage d'un film fini ou d'une goutte sessile est rapide près du bord, ce qui produit des films avec hétérogénéité d'épaisseur, à cause du déplacement des particules vers les bords <sup>[5,8]</sup>. Les rhéologies et les dynamiques des particules et de la suspension sont cruciales dans la formation du film. A titre d'exemple des particules molles (latex mou) peuvent se déformer pour remplir les vides entre particules et donner des films continus <sup>[42]</sup>. En revanche, des suspensions de particules dures, donnent des films avec des défauts de craquelures et de délamination <sup>[3,4]</sup> qui sont dû à l'incapacité du gel colloïdal à dissiper les contraintes capillaires par déformation des particules dures. <sup>[2, 71]</sup>

### I.2.2 Cinétique de séchage de suspension colloïdale

La cinétique de séchage de suspensions colloïdales est représentée classiquement par la courbe de la Figure I:3. La vitesse de séchage passe par deux étapes : la première (1) est caractérisée par une vitesse d'évaporation constante et sa durée est proportionnelle au volume initial de la suspension et dépend fortement des conditions de séchage <sup>[21]</sup>. Au début de cette période, les particules qui constituent la phase dispersée, n'influence pas fortement la vitesse d'évaporation. Ensuite, la concentration des particules dans le film devient de plus en plus importante ce qui marque l'apparition de ménisques eau/air et le début de formation d'un gel. Au cours de la seconde étape (2), la concentration des particules augmente et commence à gêner l'évaporation d'eau, ce qui induit la diminution de la vitesse de séchage <sup>[22,23]</sup>.



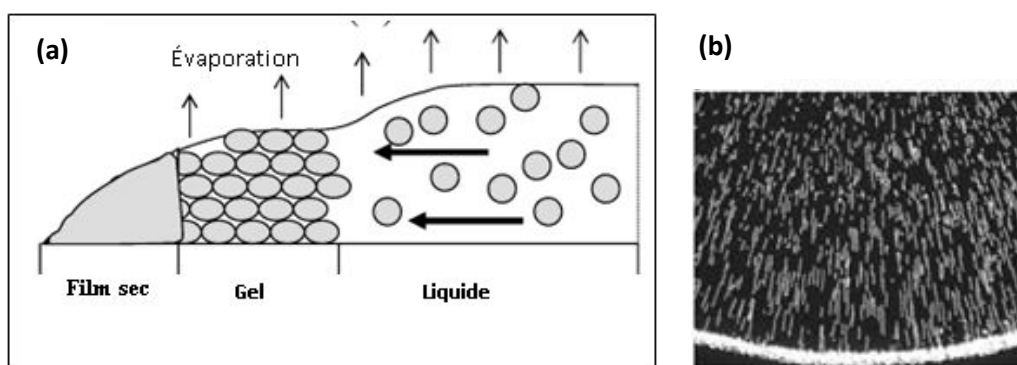
**Figure I:3:** Cinétique de séchage d'une suspension PBMA la perte de l'eau et constitue un gel puis un film : (1) La vitesse d'évaporation est constante. (2) La vitesse d'évaporation est décroissante.

### I.2.3 Séchage de goutte sessile de suspensions colloïdales

Le séchage d'une goutte sessile de suspension colloïdale à surface libre, présente un caractère particulier. Ce type de séchage est un séchage latéral ou l'évaporation est plus rapide près des bords de la goutte. Le mode de séchage latéral traduit la circulation de l'eau dans la direction parallèle au substrat <sup>[75,43]</sup>. Le séchage de petites gouttes de suspension diluée est dominé par les effets de ligne triple (solution-substrat-air). Ce processus peut donner lieu à des phénomènes de structurations intéressants et des morphologies fortement influencées par les particularités du séchage à la ligne de contact <sup>[5,2]</sup> (figure I : 4-b). Le travail majeur que l'on peut citer ici est celui de Deegan et al. <sup>[5,8]</sup>. Ce phénomène a été expliqué par le fait que le taux de séchage de la goutte est important près du bord. Le bord de la goutte se retrouve piégé

sur le substrat et ne peut pas suivre la diminution du volume de la goutte durant le séchage. Le fluide est alors entraîné par capillarité vers le bord pour rétablir la forme de la goutte. Ce phénomène de séchage est nommé « goutte à café ».

Le séchage de petites gouttes de suspension concentrée est dominé est caractérisé par un front de séchage qui se déplace des bords vers le centre. A un stade avancé du processus de séchage, trois régions distinctes peuvent apparaître : une région sèche près des bords suivie d'une structure qu'on appelle gel colloïdal, puis une partie centrale où la suspension est encore à l'état liquide <sup>[43]</sup>. Ces trois régions progressent simultanément dans la même direction des bords du film vers le centre, jusqu'à la disparition dans un premier temps de la phase liquide, suivie de la phase saturée en eau (gel) pour finalement laisser un film solide sec.

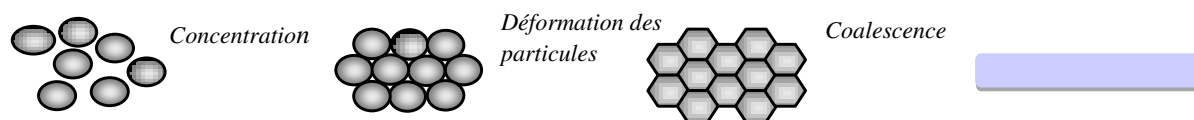


**Figure I-4 :** Schéma illustre : (a) le front de séchage. (b) la ligne triple, lors de séchage une suspension colloïdale.

#### I.2.4 Mécanique de formation de film par séchage de suspensions colloïdales déformables

La formation du film par séchage de suspensions de particules molles à la température de formation de film, est généralement considérée comme un problème mécanique. La formation d'un film de suspension colloïdale molle est dite complète si les particules peuvent se déformer complètement pour combler les vides inter-particulaires initialement remplis par l'eau. Ce processus se déroule en trois étapes successives: la concentration, la déformation des particules, la coalescence <sup>[22, 42]</sup> (Figure I-5).





**Figure I:5** : Schéma illustre les trois étapes de formation de film par séchage de particules molles.

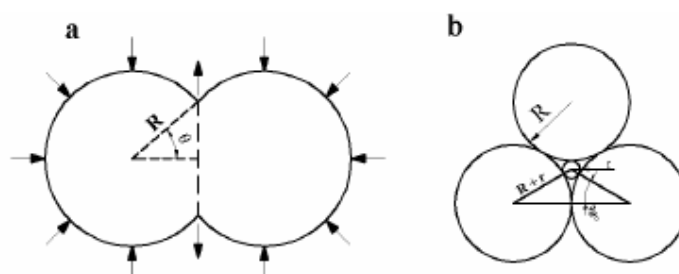
• **La concentration** : Au cours de cette étape l'évaporation de l'eau entraîne la concentration des particules jusqu'à ce que celles-ci s'empilent. L'empilement compact peut être ordonné (74% du volume) ou aléatoire (64% du volume).

• **La déformation des particules** : Lorsque les particules sont en contact et que le séchage se poursuit, des forces apparaissent et assurent la compression de l'assemblage de particules de telle sorte qu'elles perdent leur forme sphérique et se transforment alors en polyèdre dont l'empilement remplit l'espace. Le module élastique des particules est alors le facteur déterminant. Comme ce module dépend de la température, on définit une Température Minimale de Formation d'un Film (TMFF) proche de la température de transition vitreuse du polymère. Dans cette étape de déformation la densité de polymère est proche de 100% <sup>[77]</sup>. Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été faites pour décrire le mode de déformation de particules <sup>[22]</sup>. Parmi ces études on peut citer la visualisation du processus de fermeture des vides par SANS de Nawaz et al. <sup>[44]</sup> des expériences d'AFM <sup>[36]</sup> et de microscopie électronique <sup>[25]</sup>. La déformation des particules a été liée à l'écoulement visqueux du polymère dans les interstices des particules par Frenkel <sup>[29]</sup> qui a proposé une équation simple reliant la viscosité à la taille des interstices:

$$\theta^2 = \frac{3\gamma}{2\pi\eta R} \quad \dots\dots\dots \text{Équation I-5}$$

Où  $\theta$  est la moitié de l'angle de contact entre deux particules de coalescence (Figure I:6) et  $\theta^2 \propto 1/R$ ,  $\gamma$  est la tension de superficielle de polymère-air ou eau – polymère,  $\eta$  est la viscosité du polymère,  $R$  est le rayon des particules sphériques en contact, et  $t$  est le temps. Cette relation montre que la coalescence est facilitée par la diminution du rayon de la particule.





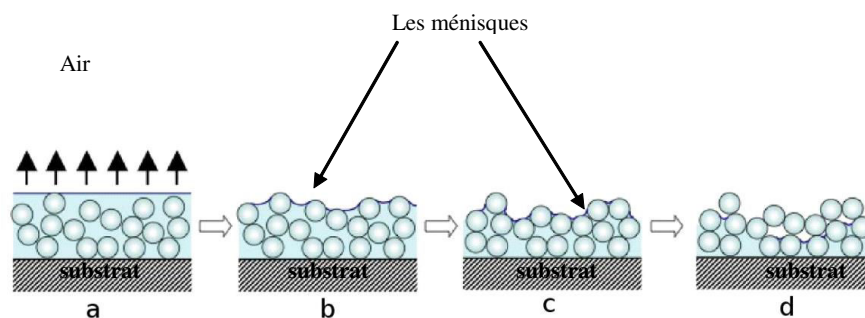
**Figure I:6** : Représentation schématique : (a) deux particules coalescent en raison de la tension superficielle polymère-air (schéma proposé par Frenkel) <sup>[29]</sup> (b) particules sphériques de rayon  $R$  et le vide entre les particules est de rayon  $r$ .

Ce modèle a été repris par Russel et Routh et généralisé à un ensemble de particules en contact. Ce nouveau modèle a permis de prédire les conditions de formation de films par des particules de latex. <sup>[31]</sup> on peut aussi citer le modèle Hertzien qui suppose que les particules sont élastiques et utilise le formalisme de JKR. <sup>[30, 38]</sup> Russel et al. <sup>[37]</sup>, ont aussi généralisé ce modèle à un ensemble de particules compactes pour générer des équations prédictives des conditions de séchage.

• **La coalescence** : Si les conditions de température et la structure des particules le permettent, les macromolécules vont diffuser d'une particule vers les voisines, à travers les interfaces. Les particules perdent leur individualité en même temps que les interfaces s'estompent. Au terme de ce processus on obtient un film continu et homogène. <sup>[42]</sup> De nombreuses techniques ont été employées pour étudier ce stade de la formation du film y compris la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) <sup>[27]</sup>, le transfert direct d'énergie non radiative (DET) <sup>[60]</sup>, etc.

### I.2.5 Mécanique de formation de film par séchage de suspensions colloïdales non déformables.

Si la suspension colloïdale est séchée à une température inférieure à la température de transition vitreuse  $T_g$  des particules, les chances de déformation de ces dernières pour fermer les interstices sont réduites (particules dures). L'augmentation de la concentration des particules pendant le séchage fait apparaître des ménisques à la surface (Figure I:7) qui génère des contraintes capillaires sur le film. Si le gel colloïdale ne peut pas dissiper les contraintes ni par déformation des particules, ni par rétrécissement latéral, alors le film se fissure et/ou délamine. Ce problème a été le sujet de plusieurs publications de C. Allain et al. <sup>[14]</sup>, Routh et al. <sup>[17]</sup>, Pauchard et al. <sup>[13]</sup>, Nawaz et al. <sup>[77]</sup> et autres.



**Figure I:7** : Les phases de formations du film : **(a)** Perte d'eau par évaporation. **(b)** Apparition des ménisques à l'interface gel-air et concentration des particules. **(c)** Début de consolidation du gel. **(d)** Diminution de la quantité de solvant Pénétration des ménisques dans la structure. <sup>[24]</sup>

### I.2.5.1 Contraintes de gel lors de séchage une suspension colloïdale

Des études sont faites pour quantifier les contraintes résiduelles dans le gel colloïdal. <sup>[13,77,84]</sup>. Russel et al., ont décrit la contrainte critique pour l'apparition de la première craquelure. Pauchard et al., ont proposé de moduler la contrainte dans gel en variant la composition d'un mélange de suspension dur/mou. Nawaz et al. <sup>[77]</sup> ont proposé de modéliser cette contrainte par la température de séchage.

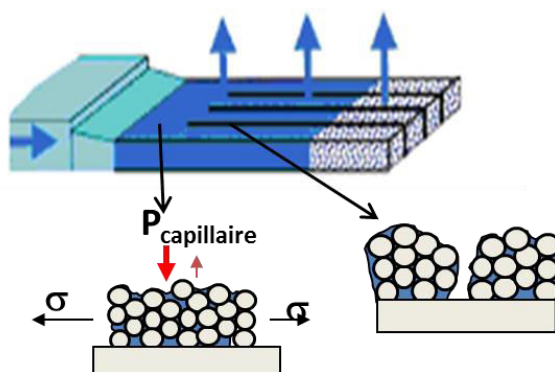
D'autres méthodes ont été proposées pour quantifier les contraintes capillaires au cours de la formation du film en utilisant la méthode de flexion d'une poutre élastique. <sup>[32,33]</sup>. Petersen et al. <sup>[33]</sup> ont effectué des expériences où ils ont séché des films sur un substrat souple qui se courbe sous l'influence de la contrainte que le film a subi lors du séchage. Ils ont relié le fléchissement de cette poutre à la contrainte du film :

$$\sigma_f = \frac{E_s h_s^3}{6h_f(h_s - h_f)L_f} \theta \quad \dots\dots\dots \text{Équation I-6}$$

Dans l'équation ci-dessus,  $\sigma_f$  est la contrainte transversale développée sur le plan du film et supposée constante à travers le film;  $E_s$  et  $h_s$  renvoient au module d'élasticité et à l'épaisseur du substrat flexible ;  $h_f$  et  $L_f$  étant respectivement l'épaisseur et la longueur du film collé et  $\theta$  est l'angle de déflexion mesurée à l'extrémité du film. Pendant le séchage du latex dur, les contraintes induites sont importantes et ne peuvent pas être bien équilibrées dans toute la structure et ainsi, le film peut se plier, se fissurer ou se décoller dans de nombreux cas.

### I.2.5.2 Craquelures lors de séchage de suspension colloïdale

Dans cas où elles ne sont pas dissipées par relaxation du gel colloïdale ou par rétrécissement latéral du film, les contraintes capillaires provoquent des craquelures qui commencent à apparaître et se propagent au sein du film pour former un réseau périodique <sup>[17]</sup> (Figure I:8). Les craquelures de suspensions colloïdales ont été étudiées par plusieurs équipes. Pauchard et al. <sup>[13]</sup>, ont été étudiés la morphologie des craquelures polygonales lors de séchage de film infini. Le séchage dans ce cas se fait par la surface du film, ce qui génère une propagation aléatoire des craquelures. Routh et al. <sup>[17]</sup>, ont étudiés les craquelures de particules dures de silice dans des couches minces avec évaporation à la surface libre. C. Allain et al. <sup>[14]</sup> ont été aussi étudiés les craquelures périodiques lors du séchage unidirectionnel forcé entre deux plaques. Ils ont trouvé que la période de craquelures est proportionnelle à l'épaisseur du film. D'autres études de Weitz et al. <sup>[15]</sup>, Caddock et Hull <sup>[16]</sup>, Russel et al. <sup>[18]</sup> et Chen, K et al. <sup>[19]</sup> ont trouvé des résultats similaires. Rharbi et al. <sup>[77]</sup> ont également rapporté la présence de motifs périodiques lors du séchage de surfaces libres de gouttes circulaires de suspensions colloïdales dures. Ces études montrent que la pression capillaire dans le gel cause les craquelures dans la suspension colloïdale et que la période de ces craquelures liée à l'épaisseur de film <sup>[14]</sup>. Routh et al. <sup>[34]</sup> ont montré aussi que l'espacement entre craquelures de film du latex augmente lors de séchage près de la température de transition vitreuse.

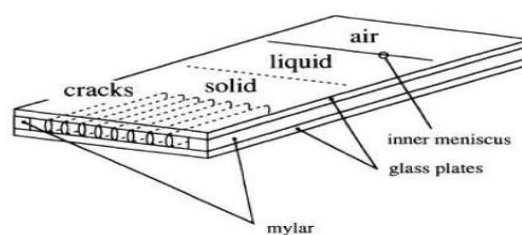


**Figure I:8 :** Représentation schématique montre le mécanisme de formation de craquelures lors de séchage d'une goutte sessile de suspension colloïdale en surface libre.

Différents modèles ont été proposés pour prédire l'espacement des craquelures.

**Modèle mécanique simple à ressorts élastiques (Model géométrique).** C. Allain et al. <sup>[14]</sup> ont travaillé sur le séchage directionnel forcé <sup>[14]</sup> dans le cas de particules dures de silice et ont proposé un modèle 2D en calculant le champ de contraintes en géométrie 2D simplifiée.

Ils ont montré que le couplage entre l'élasticité et la diffusion conduit à un espacement bien défini entre les craquelures. Ils ont également démontré que la variation de cet espacement, en fonction de l'épaisseur de l'échantillon était en accord qualitatif avec la variation de la distance moyenne entre craquelures qu'ils ont observé expérimentalement. Pour expliquer la périodicité de la tendance observée, ils ont souligné que malgré la relaxation de contrainte dans le voisinage d'une craquelure juste après son ouverture, la contrainte ré-augmente avec le temps en raison de la perte d'eau. Il en résulte que la prochaine craquelure se formera ou se développera à une distance bien définie de la craquelure initiale.

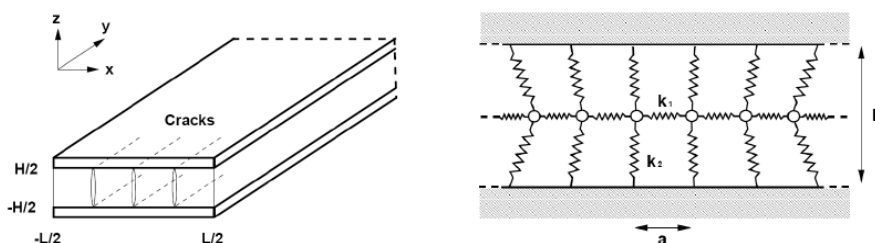


**Figure I:9** : Schéma d'une cellule utilisée pour observer le séchage directionnel adopté par C. Allain et al. <sup>[14]</sup>

Komatsu et al. <sup>[35]</sup> ont modifié le modèle d'Allain-Limat et ont proposé un mécanisme qui clarifie la régularité de l'ensemble des craquelures et l'intervalle  $\lambda$  entre craquelures voisines. La Figure I:10 met en avant leur modèle à ressort. Ils ont développé une relation entre la périodicité des craquelures et l'épaisseur du film :

$$\lambda \approx \gamma^{1/3} H^{2/3} \dots\dots\dots \text{Equation I-7}$$

Avec :  $\lambda$  est la distance entre deux craquelures voisines,  $H$  est l'épaisseur du film et  $\gamma$  est constante dépendant des propriétés mécaniques et du taux d'évaporation.



**Figure I:10** : Mécanisme choisi par Komatsu et al. (Modèle rhéologique à ressorts élastiques).

**Model hydrodynamique.** Les deux modèles ci-dessus ont présenté une forme typique de séchage forcé, où les dispersions sont limitées entre deux plaques de verre avec

évaporation aux extrémités. Routh et al.<sup>[17, 36]</sup> ont considéré un cas différent de craquelures dans des couches minces avec évaporation libre à la surface. Ils ont proposé qu'une craquelure apparait parce que la pression capillaire dans le solvant présent entre les particules est inférieure à la pression atmosphérique. Une fois les déplacements de matière effectués, la réduction des volumes disponibles permet d'éliminer la pression capillaire dans le voisinage de la craquelure. Cela provoque un flux de solvant vers les zones de faible pression dans le volume. La distance de l'écoulement définit l'espacement entre les craquelures. Faisant usage des travaux de Dufresne et al.<sup>[15]</sup> sur la vitesse des fronts de séchage dans la formation du film, ils ont déterminé l'échelle de longueur (période de craquelure) sur laquelle la pression capillaire se détendrait :

$$\lambda_c \approx \frac{20R(1-\phi)^2}{75\mu_s\phi^2} \left[ \frac{3\eta_p\gamma^3}{r_E^3} \right]^{1/4} \dots\dots\dots \text{Équation I-8}$$

Où R est le rayon des particules,  $\Phi$  la fraction volumique des particules,  $\eta_p$  est la viscosité de particules,  $\gamma$  est la tension superficielle du solvant avec l'air,  $\eta_s$  est la viscosité du solvant et  $r_E$  est la vitesse d'évaporation.

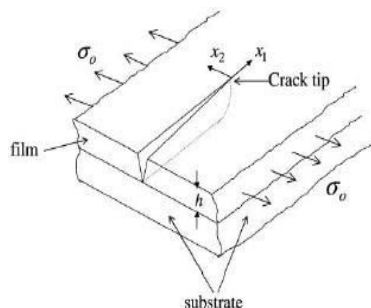
**Model mécanique.** Russel et al.<sup>[18]</sup> ont employé le concept de l'équilibre énergétique de Griffith afin de calculer la contrainte critique responsable de l'apparition des craquelures lors du séchage des films de latex et également, l'espacement des craquelures qui les accompagne. Ils ont pour cela, considéré un réseau de particules de latex comme étant identique à des sphères viscoélastiques qui se déforment sous la pression capillaire et dont les déformations sont influencées par le module de cisaillement, le rayon des particules, le tassement des particules, l'épaisseur du film et la tension inter-faciale au cours du séchage. Ils ont proposé que l'énergie élastique du gel colloïdale est dissipée sous forme d'énergie de surface sur les deux surfaces de la fissure. Par l'équilibre énergétique, ils ont estimé la contrainte critique responsable de l'initiation de la première craquelure :

$$\sigma_{c,i} = 0.1877 \left( \frac{2\gamma}{R} \right) \left( \frac{2R}{h} \right)^{2/3} \left( \frac{GN\phi_{rcp}R}{2\gamma} \right)^{1/3} \dots\dots\dots \text{Équation I-9}$$

Où,  $\sigma_{c,i}$  est la contrainte critique nécessaire pour générer une seule craquelure dans un film de latex d'épaisseur h composé de particules de latex de rayon R; G est le module de cisaillement;  $\gamma$  est la tension de surface eau-air; N est le nombre de coordination qui dépend du tassement des particules de latex dans une matrice de déformation (pour un empilement

hexagonal (6 voisins),  $N=6$ ), et  $\Phi_{\text{rcp}}$  est la fraction en volume de particules pour un empilement aléatoire. Ils ont également proposé des équations permettant d'estimer le seuil de génération de craquelures multiples en fonction de l'espacement  $\lambda$  par rapport à l'épaisseur des craquelures ( $\lambda/h$ ).

$$\lambda/h = \text{Ln} [(1+\sigma_{\text{crit}}/\sigma) / (1-\sigma_{\text{crit}}/\sigma)]^{3/5} \dots\dots\dots \text{Équation I-10}$$



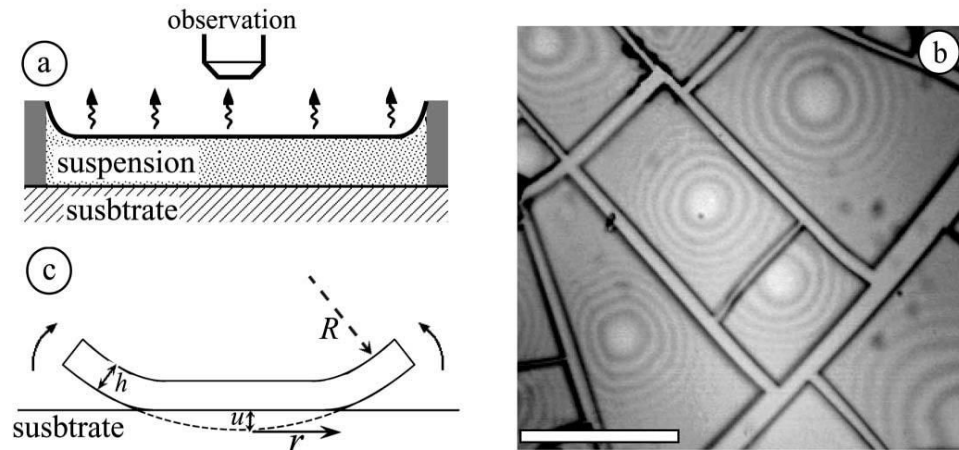
**Figure I.11** : Représentation schématisée d'une craquelure se propageant à travers un film <sup>[18]</sup>.

### I.2.5.3 Délamination lors de séchage de suspension colloïdale

Le séchage de suspension de particules dures génère de la délamination en plus des craquelures périodiques. Ce phénomène a été étudié par plusieurs groupes comme L. Pauchard <sup>[2]</sup>, qui l'a étudié sur un film infini de latex dur (figure I :12). Il a décrit l'énergie élastique responsable de la délamination par l'équation :

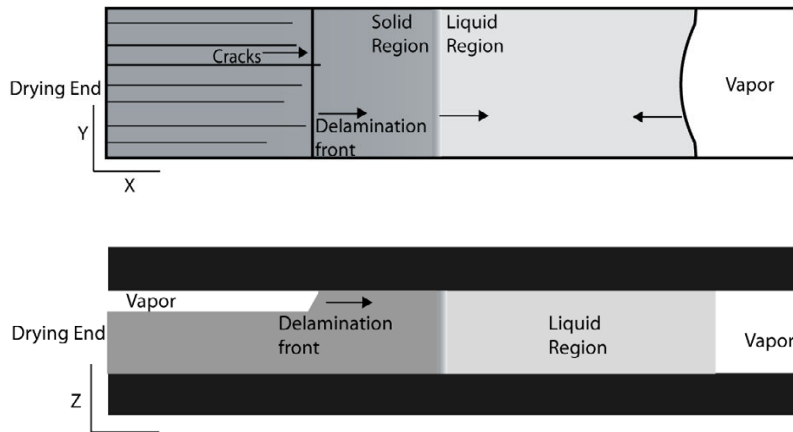
$$U_{\text{fold}} = \frac{2C}{3[12(1-\nu^2)]^{3/4}} Y \left( \frac{h}{R} \right)^{5/2} r^3 \dots\dots\dots \text{Équation I-11}$$

Ici  $h$  est l'épaisseur,  $C$  est une constante, conduisant à un prefactor de l'ordre de 2 lorsque le coefficient de Poisson,  $\nu=0.3$ ,  $Y$  module de Young de la délamination de cellule et  $r$  désigne le rayon de la région adhérente qui est censé pour être axisymétrique dans l'expression.



**Figure I :12 :** (a) Un montage expérimental (vue latérale). (b) Image numérisée en montrant des fissures divisant une couche gélifiée en cellules polygonales. (c) (vue latérale) montrant une seule cellule partiellement s'est décollée. <sup>[2]</sup>

D'autre part Russel et al <sup>[71]</sup> ont observé la délamination à la paroi de la cavité, pendant le séchage de suspension colloïdale dans une forme géométrique rectangulaire (figure I :12). Ils ont développé une théorie qui explique les critères d'énergie Griffith dans un film poroélastique de sphères hertziennes, et la délamination qui permet de relaxer les contraintes de tractions.



**Figure I :13 :** Vue de dessus et de côté de la capillaire défini la zone de fluide, solide et la délamination <sup>[71]</sup>.

## **Chapitre II**

### **Matériaux et méthodes**





## Chapitre II- Matériaux et méthodes

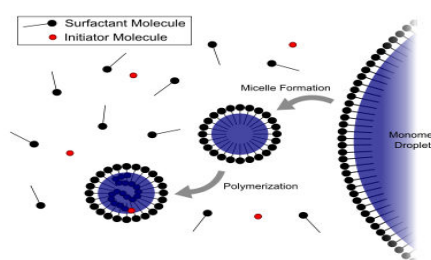
<b>II. CHAPITRE : MATERIAUX ET METHODES</b>	<b>35</b>
<b>II.1 Introduction de la polymérisation en émulsion</b>	<b>35</b>
II.2. Matériaux et dispositif expérimental de synthèse	36
II.2.1. Synthèse des particules non réticulées	37
II.2.3. Synthèse des particules réticulées	37
II.2.4. Le traitement de polymère avec les résines échangeuses d'ions	38
<b>II.3 CARACTERISATION DES POLYMERES SYNTHETISES</b>	<b>38</b>
II.3.1 La taille des particules	38
II.3.2 Température de transition vitreuse $T_g$ des polymères	40
II.4.1 Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA)	41
II.4.2 Profilomètre	42
II.4.3 Le rhéomètre	43
II.4.4 L'Analyse Thermomécanique Dynamique (DMA)	44
II.4.5 Spectrophotomètre	45
II.4.6 Visualisation microscopiques	46
<b>II.5 PREPARATIONS ET METHODES DE SECHAGE</b>	<b>46</b>



## II. Chapitre : Matériaux et méthodes

### II.1 Introduction de la polymérisation en émulsion

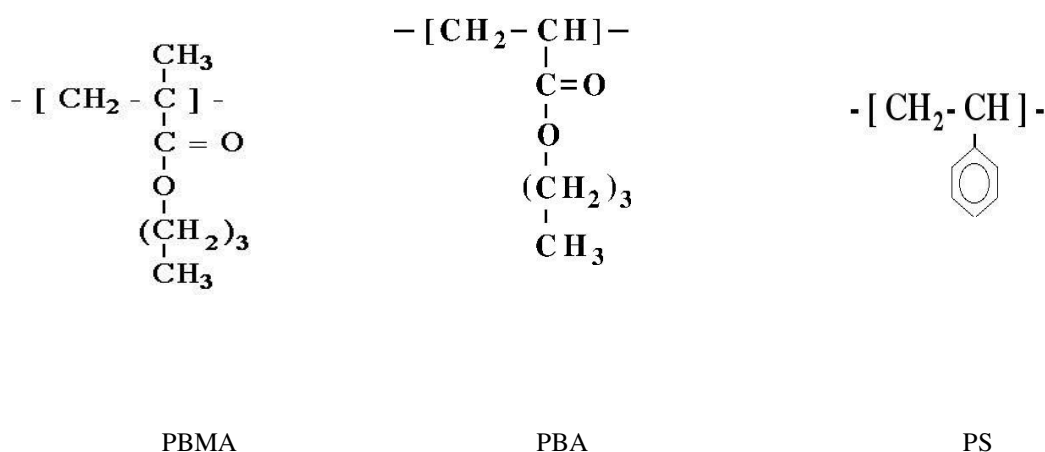
Les latex synthétiques sont constitués de polymères finement dispersés dans une phase aqueuse. Ils forment aujourd'hui une famille extrêmement variée, dotée de propriétés spécifiques largement exploitées dans divers secteurs industriels tels que la peinture, les adhésifs, les papiers, le textile, le génie civil et les domaines biomédicaux et pharmaceutiques. Les latex sont des dispersions colloïdales de particules de polymère dans l'eau. Ces particules sont stabilisées par du tensio-actif adsorbée à leur surface, qui les empêche de s'agréger. La recherche sur les latex s'est considérablement intensifiée ces derniers temps, poussée par la nécessité écologique de trouver une alternative aux produits à base de solvants utilisés dans les applications de revêtements. La polymérisation en émulsion (Figure II 1) est un processus de polymérisation radicalaire qui consiste à polymériser les monomères sous forme d'émulsion. En particulier le procédé batch, ou procédé en réacteur fermé, dans lequel tous les constituants de la synthèse sont ajoutés dans le réacteur au début de la réaction.



**Figure II 1 :** Schéma descriptif du mécanisme de polymérisation en émulsion.

Un dégazage de la solution doit être effectué car, l'oxygène étant un inhibiteur, il réagit avec les radicaux en croissance  $ROM_X^\cdot$  pour donner des radicaux  $ROM_XOO^\cdot$  inactifs vis-à-vis de la propagation. Il faut donc purger le réacteur et travailler sous atmosphère inerte d'azote ou d'argon. L'agitation doit être maintenue dans le réacteur au cours de la synthèse. Le milieu dispersant est l'eau dans laquelle les divers constituants sont dispersés grâce à l'émulsifiant. Celui-ci joue un rôle essentiel car il sert à stabiliser l'émulsion de gouttelettes et à contrôler la taille des particules des polymères obtenus (qui est comprise entre 20 nm et plusieurs dizaines de  $\mu m$ ). Les principaux composants sont des monomères, le milieu dispersant émulsifiant ou surfactant (tensioactifs) et l'initiateur soluble dans l'eau. Le milieu de dispersion est généralement de l'eau, dans laquelle les divers composants sont dispersés à l'aide de l'émulsifiant. L'émulsifiant joue un rôle essentiel car il permet de stabiliser

l'émulsion de gouttelettes et de contrôler la taille des particules de polymère obtenues. La polymérisation se déroule en trois étapes. La première étape est le démarrage de la polymérisation qui se produit dans la phase aqueuse où les micelles sont le lieu de rencontre du monomère organique et du surfactant. Il se forme progressivement des particules de polymère qui sont stabilisées par des tensioactifs. La seconde étape est un état stationnaire; la vitesse de polymérisation y reste constante, chaque particule agissant comme un micro réacteur dont la concentration en monomère reste constant. Dans la troisième étape ou période finale, la vitesse diminue car la plus grande partie du monomère utilisée a été convertie en polymère. Nous avons synthétisés les polymères dans cette étude par la polymérisation en émulsion, Les polymères principaux que l'on a utilisé dans notre étude sont : le poly méthacrylate de butyle, le poly acrylate de butyle et le polystyrène (Figure II 2).



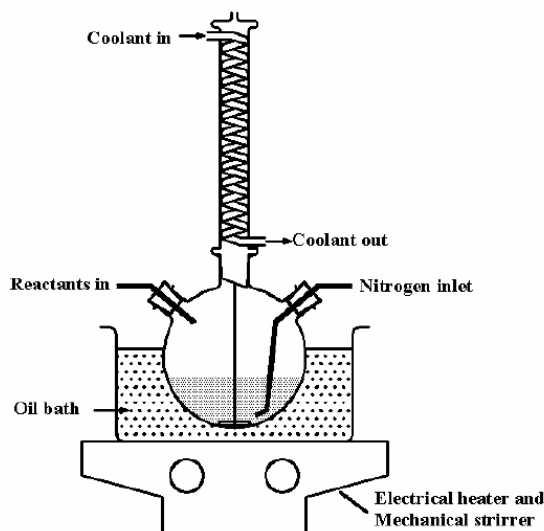
**Figure II 2 :** Unité répétitive des polymères utilisés.

## II.2. Matériaux et dispositif expérimental de synthèse

Les suspensions sont obtenues par polymérisation en émulsion. Les produits utilisés dans la préparation des particules sont les monomères : le styrène (St, 99%, Aldrich), le méthacrylate de butyle (BMA, 99% Aldrich), l'acrylate de butyle (BA, 99% Aldrich) et le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA). Le surfactant est le dodécylsulfate de sodium (SDS, 99%, Aldrich), l'initiateur peroxydisulfate de potassium (KPS, 99%, Aldrich), et l'eau distillée.

Le dispositif de polymérisation en émulsion utilisé présenté dans la Figure II 3 se compose : d'un ballon à trois cols de 500ml équipé d'un agitateur magnétique, un condenseur à reflux pour le refroidissement, une admission de nitrogène et un bain d'huile à température

contrôlée. La sortie d'azote se fait par le réfrigérant pour éviter les pertes de monomères par entraînement gazeux. Le mélange des constituants est sous agitation continue durant toute la période de la réaction.



**Figure II 3 :** Dispositif de polymérisation en émulsion des polymères.

### II.2.1. Synthèse des particules non réticulées

Toutes les réactions s'effectuent à une température de 80°C. Au début, l'eau et le surfactant sont dégazés durant 20~30 min par le nitrogène afin d'éliminer l'oxygène présent dans le milieu aqueux. Une fois le monomère ajouté et l'initiateur préalablement dissout dans l'eau, il faut maintenir la pression du nitrogène à une valeur faiblement positive (goutte à goutte). Une autre partie de 10% de la quantité initiale de l'initiateur est injectée à la fin de la synthèse pour achever la conversion du monomère résiduel. L'agitation est fixée à 300 rpm. La durée de la synthèse est de 4h à 12h. Les particules de latex de PBMA, PBA et PS ont été synthétisés à 10% en poids par rapport à la masse d'eau.

### II.2.3. Synthèse des particules réticulées

La réaction de polymérisation se fait en suivant la même procédure décrite ci-dessous mais en ajoutant un agent de réticulation pendant la polymérisation. La réticulation se fait par copolymérisation en émulsion du monomère avec le réticulant, selon la procédure suivante : Une mixture de 30ml, constituée du réticulant EGDMA et de la totalité du monomère, est bien agitée séparément pendant 30 minutes. Nous ajoutant à cela une solution de pré-dégazée

SDS/eau préalablement chauffée à 80°C. Ensuite, l'initiateur dissout dans quelques millilitres d'eau distillée, est injecté dans le milieu réactionnel. Cette manière d'introduire les différents constituants de la réaction nous a permis d'avoir un bon contrôle de la copolymérisation entre le réticulant et le monomère, au moment de l'injection de l'initiateur. Pour la matrice principale, qui est le PBMA, les taux de réticulation en poids par rapport à la masse du monomère étaient respectivement de 0 %, 5 %, 10%, 15% et 20%.

#### **II.2.4. Le traitement de polymère avec les résines échangeuses d'ions**

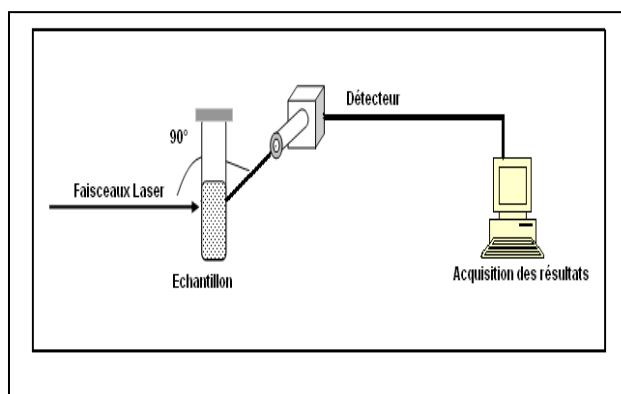
Pour la polymérisation en émulsion des latex, la recette de synthèse contient du surfactant SDS, l'initiateur KPS, le réticulant EGDMA. Dans ces conditions, les particules dans la solution sont stabilisées par les ions  $[SO_4^-]$  sur leurs surfaces. Donc, si on veut procéder à un titrage conductimétrique, on doit enlever les ions du latex, afin de pouvoir mesurer uniquement la densité de charge des particules. Pour cela, on apporte, en proportion de 5 à 10% de la masse du latex, des résines dites échangeuses d'ions, qui sont un mélange à parts égales de résines cationiques et anioniques  $\{HCR-S[H^+]$  et  $SBR[OH^-]: 1:1\}$  (Dowex® Marathon® MR-3, Aldrich). Cette résine peut capter des cations comme le sodium et le potassium  $[K^+, Na^+]$  et des anions comme les sulfonates  $[SO_3^-]$ , tout en produisant des ions  $[H^+, OH^-]$ . Une fois les solutions latex lavées (20 à 30 minutes d'agitation), on les filtre.

### **II.3 Caractérisation des polymères synthétisés**

#### **II.3.1 La taille des particules**

La caractérisation de la taille des particules a été faite par diffusion quasi-élastique de lumière (Figure II 4). L'appareil est un Malvern Zetasizer 5000 composé d'un goniomètre multi-angle (8°-150°) thermostaté (15°C-50°C), d'un laser 5Mw He-Ne travaillant à 633nm, et d'un corrélateur multi-bit 7132 (permettant l'analyse des fluctuations d'intensité dont le temps caractéristique est compris entre : 0,2µs et 3600µs). L'intensité totale diffusée est mesurée à l'aide d'un pinhole de 400µm à 90°. Ces temps de fluctuation de lumière permettent de calculer les coefficients de diffusion des particules, dont on peut extraire une valeur moyenne du rayon hydrodynamique. L'analyse des fonctions de corrélation se fait par les méthodes Cumulant qui donne un diamètre moyen et une distribution des tailles ainsi que par le programme CONTIN.

Les mesures peuvent être réalisées soit par diffusion quasi élastique de lumière, soit par diffusion statique de lumière.



**Figure II 4 :** Dispositif de diffusion quasi-élastique de lumière.

Eau (g)	SDS (mg)	KPS (mg)	T (°C)	Taille des particules	
250	820	35	80	52	BMA (25g)
220	820	75	80	58.5	Styrène (25ml)

**Tableau II 1:** Recette typique de préparation des matrices non réticulées.

Polymère	Nom de l'échantillon	Taux de la réticulation %	Diamètre (nm)	T <sub>g</sub> °C	% Extrait sec
polystyrene	PS	0	58.5	100	9.4
PBMA non réticulé	PBMA	0	52	28	10.6
PBMAréticulé5%	PBMA-R5%	5	49.1	45	9.3
PBMAréticulé10%	PBMA-R10%	10	70	50	10.5
PBMAréticulé15%	PBMA-R15%	15	52.2	55	11.09
PBMAréticulé20%	PBMA-R20%	20	60.8	65	11.04
PBMA non réticulé	PBA	0	71.5	-49	9.01

**Tableau II 2 :** Diamètres des particules et extraits secs des suspensions utilisées.



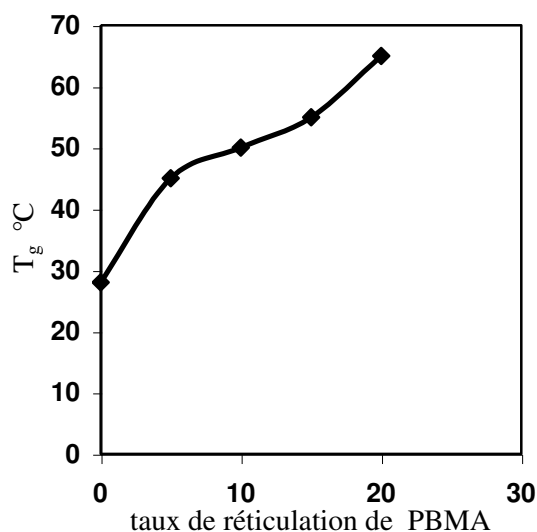
### II.3.2 Température de transition vitreuse $T_g$ des polymères

La mesure de température de transition vitreuse  $T_g$  se fait sur Mettler Toledo 823, couplé à un système de refroidissement intercooler sous atmosphère inerte d'azote avec un débit de 80 ml/min. L'appareil a été étalonné à l'aide d'échantillons d'Indium et de Zinc. Ces échantillons sont sous forme de poudre (5mg environ) pesés précisément et placés dans des creusets percés en aluminium. Sur la courbe de mesure de DSC, pour le polystyrène, il est facile de tracer la tangente pour calculer la  $T_g$ , mais les courbes DSC des matrices PBMA réticulées présentent une inflexion beaucoup moins claire que pour le polystyrène (Figure II 6). Il est alors difficile de tracer des tangentes pour calculer  $T_g$ , d'autant que la courbe de DSC s'élargit et s'aplatit avec l'augmentation du taux de réticulation. Sur la Figure II 5, on remarque que la température de transition vitreuse des matrices PBMA augmente avec le taux de réticulation. L'augmentation de  $T_g$  avec le taux de réticulation, la formule la plus générale est celle déduite de la théorie de l'entropie (Relation de Di Marzio <sup>[83]</sup>) :

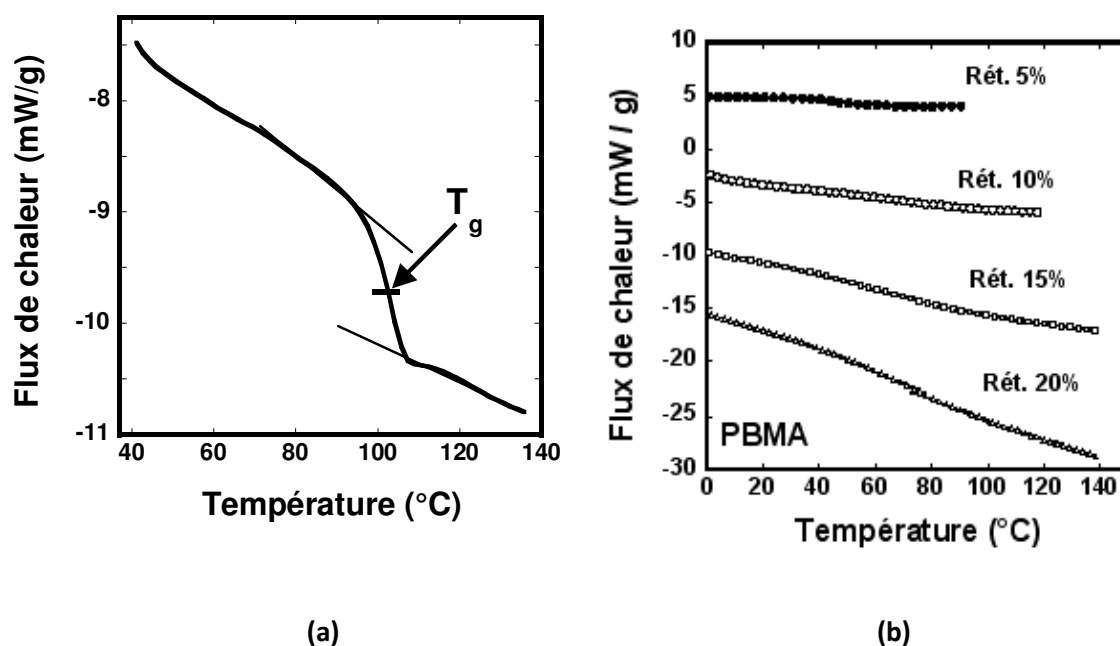
$$T_{g \text{ Rét}} = T_{g \text{ non Rét}} / (1 - K.F.n) \quad \dots\dots\dots (\text{Équation II 1})$$

$T_{g \text{ Rét}}$  étant la température  $T_g$  du polymère réticulé, et  $T_{g \text{ nonRét}}$ , celle du polymère non réticulé. F est un paramètre de flexibilité (exprimé en Kg/mol) qui est une fonction croissante de la rigidité des chaînes, n est le nombre de nœuds, K est une constante pseudo-universelle dépendant de la fonctionnalité des nœuds. Aux faibles densités de réticulation, cette relation que l'on utilise (Fox-Loshaek) :

$$T_{g \text{ Rét}} = T_{g \text{ Non Rét}} (1 + n K.F) \quad \dots\dots\dots (\text{Équation II 2})$$



**Figure II 5 :** Variation de la température de transition vitreuse  $T_g$  avec le taux de réticulation des matrices PBMA.



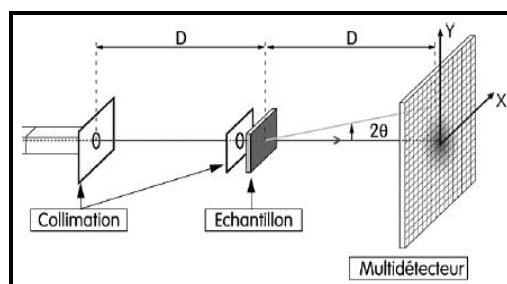
**Figure II 6 :** (a) Spectre de DSC du film PS. (b) spectre de DSC du PBMA avec différents taux de réticulation. La vitesse de chauffage est de 10 °C/min

#### II.4.1 Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA)

L'expérience consiste à envoyer un faisceau de neutrons préalablement collimaté, et de longueur d'onde donnée, sur l'échantillon à étudier (Figure II 7). On mesure alors sur un détecteur plan, la variation d'intensité  $I(q)$  en fonction du vecteur de diffusion ( $q$ ). Ce vecteur de diffusion est reliée à l'angle de diffusion  $\theta$  et à la longueur d'onde  $\lambda$  par :

$$q = (4\pi / \lambda) \sin \theta \quad \dots\dots\dots \text{(Équation II 3)}$$

Ce paramètre  $q$  permet de regrouper sur une même courbe d'intensité  $I(q)$ , les données acquises avec différentes valeurs de  $\theta$  ou de  $\lambda$ . Le choix de la technique et des paramètres de réglage du spectromètre doit se faire selon deux critères : Le domaine des valeurs du vecteur de diffusion  $q$  doit être du même ordre de grandeur que celui de l'inverse des distances mesurées :  $q = 2\pi/D$ , avec une fenêtre neutron pouvant couvrir de  $1,5 \cdot 10^{-3}$  à  $0,7 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Figure II 7 :** Schématisation d'une expérience de DNPA avec un détecteur à deux dimensions.

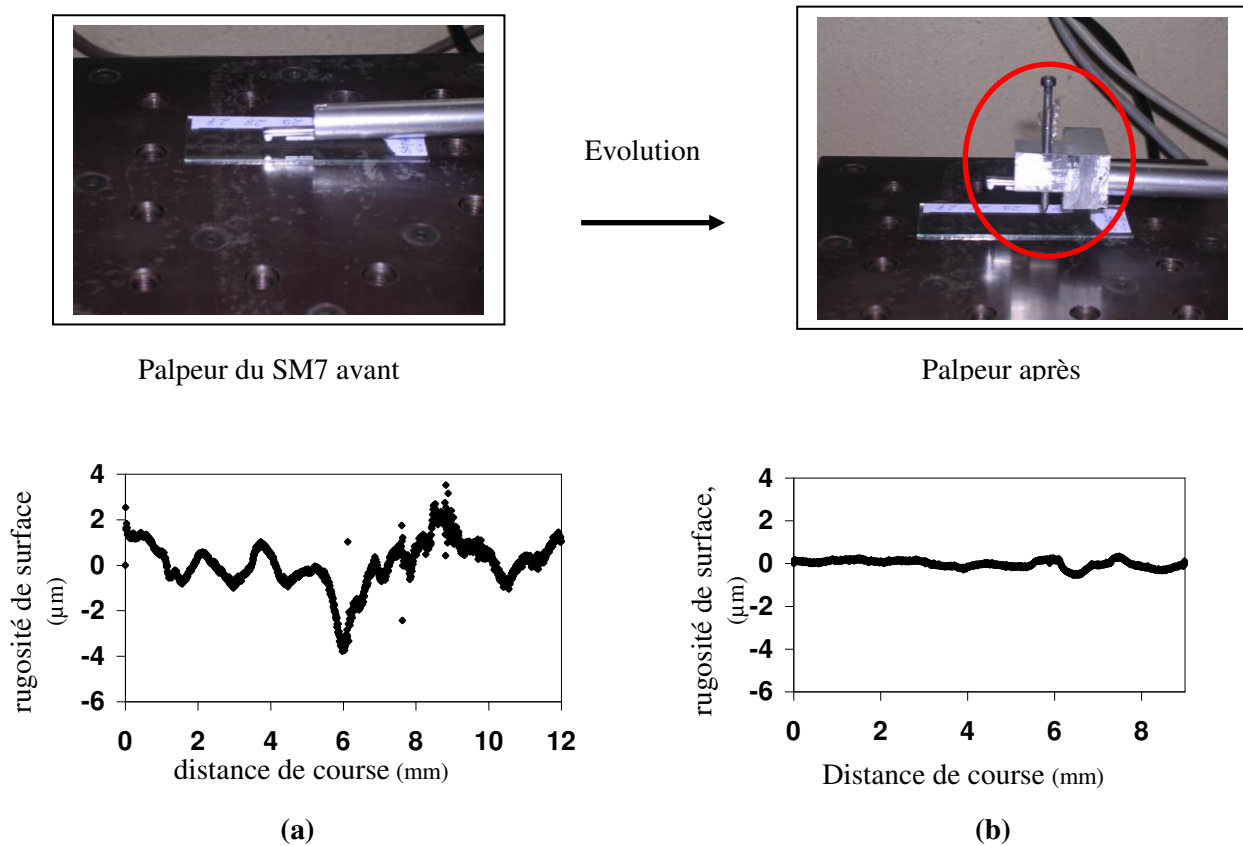
### II.4.2 Profilomètre

Nous avons utilisé un profilomètre lors de la caractérisation des profils d'épaisseur du film. Nous avons débuté notre étude par l'utilisation du rugosimètre SM7. Cet appareil n'a pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants pour les besoins de notre étude, à cause de sa faible résolution  $\sim 10\mu\text{m}$  (Figure II 8). La Figure II 9 montre le profil de surface d'une plaque de verre (substrat) mesuré par le SM7. A partir de ce profil, la rugosité de la plaque est estimée à environ  $10\mu\text{m}$ , alors que sa valeur réelle est de l'ordre de  $200\text{nm}$ . La différence entre les valeurs mesurées et valeurs réelles est due à l'imprécision du SM7 qui est due à la partie mécanique de la machine qui limitait la résolution.



**Figure II 8** : Le profilomètre SM7 couplé à un ordinateur.

Nous avons modifié le rugosimètre SM7 au Laboratoire pour en faire un profilomètre de résolution nanométrique ( $200\text{ nm}$ ). Le cliché de la Figure II 9-b montre la modification apportée au palpeur de détection du SM7. Cette modification consiste en l'adaptation d'une vis micrométrique à la tête du palpeur d'origine. Grâce à ce nouveau dispositif nous obtenons des profils avec une résolution de l'ordre de  $200\text{ nm}$  ( Figure II 9-b), comparable à la rugosité réelle de la plaque de verre.



**Figure II 9 :** (a) Profil de substrat avant modification du SM7. (b) Après modification.

#### II.4.3 Le rhéomètre

Les propriétés rhéologiques ont été mesurées par le rhéomètre ARG2. En général, les propriétés rhéologiques d'un matériau viscoélastique sont indépendantes de la déformation jusqu'à un niveau de déformation critique. Au-delà de ce niveau de déformation critique, le comportement du matériau est non linéaire et les modules de cisaillement  $G'$  et de perte  $G''$  diminuent. C'est pourquoi, avant toute mesure, il est nécessaire de trouver le domaine de viscoélasticité linéaire du polymère tels que les modules  $G'$  et  $G''$  soient indépendants de la déformation appliquée. La caractérisation rhéométrique des films de mélanges est réalisée à contrainte imposée. La mesure du module de cisaillement  $G'$  est effectuée dans une géométrie plan-plan entre un plateau de 10mm de diamètre et un Peltier chauffant à température contrôlée (Figure II 10). L'entrefer entre les deux plateaux dépend de l'épaisseur initiale du film à mesurer qui fait environ 1mm. Notre gamme de fréquence est de 0.01 à 300 rad/s, et la plage de températures s'étale de 20°C à 130°C. Une couche fine (~100μm) de Loctite Superglue-3 (Cyanoacrylate) est utilisée pour faire adhérer les films circulaires de polymère sur les outils du rhéomètre.

Les mesures de rhéométrie ont été faites sur des mélanges PBMA et PBMA réticulé (10%, 20%). Ces mélanges ont été préparés par séchage de mélange de suspensions PBMA et PBMA réticulé. Ces suspensions ont été lavées avec les résines échangeuses d'ions, puis mélangées à différentes fractions massiques  $\Phi_{\text{PBMA-R}}$  (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 et 0.5). Les mélanges de suspension ont été mis sous vide dans une barquette, pour éviter la formation de bulles d'air dans les films secs. On a ensuite séchés ces mélanges à une température contrôlée de  $T=60^{\circ}\text{C}$  pour obtenir des films sans craquelures. Des pastilles circulaires d'épaisseur de 1mm ont été préparées à partir de ces films puis leur épaisseur a été homogénéisée par pansage sur un papier verre.

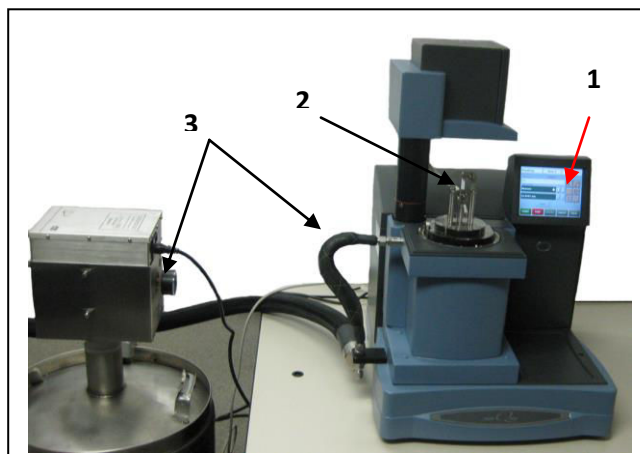


**Figure II 10 : Rhéomètre ARG-2.**

#### **II.4.4 L'Analyse Thermomécanique Dynamique (DMA)**

Nous avons fait les mesures DMA sur un Q800 TA Instrument (Figure II 11). Dans cet instrument, l'échantillon est mis en tension entre un collier de serrage fixe et un autre mobile. L'ensemble est couplé à un ordinateur équipé d'un logiciel de DMA qui nous permet de fixer les conditions expérimentales. Un thermostat à circulation d'azote permettant de contrôler la température dans la gamme de mesure souhaitée. Nos mesures de DMA ont été faites à une fréquence de 1Hz pour des températures entre  $0^{\circ}\text{C}$  et  $150^{\circ}\text{C}$ . Ces manipulations nous ont permis de mesurer le module élastique  $E'$  (Storage Modulus) et le module de perte  $E''$  (Loss Modulus) en fonction de la température à fréquence constante.

Les mesures de DMA ont été réalisés sur des mélanges PBMA et PBMA-R (PBMA réticulé 10% PBMA réticulé 20%) avec différents fractions massiques  $\Phi_{\text{PBMA}}$  de PBMA-R (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 et 0.5). Les mélanges ont été préparés de la même manière que ci-dessous. Les films ont été découpés sous forme d'éprouvette de dimension (15 mm, 5 mm, 1mm).



**Figure II 11** : Dispositif TA Q800 de DMA utilisé dans notre manipulation.

#### II.4.5 Spectrophotomètre

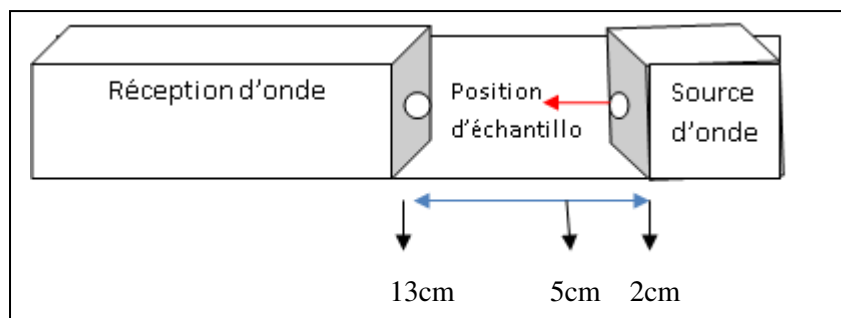
Les mesures de la turbidité ont été effectuées avec un spectrophotomètre (HEWLETT PACKARD 8452A) (Figure II 13). Ce spectrophotomètre nous permet de mesurer l'absorption ( $A$ ) et l'indice de la transmission ( $I/I_0$ ) à différentes longueurs d'onde entre 190 nm et 800 nm. La machine a été étalonnée avec un substrat vide. Nous avons choisi arbitrairement la valeur de l'absorption à une longueur d'onde de 450 nm pour quantifier la turbidité. La valeur de la turbidité ( $\tau$ ) du milieu se déduit de la quantité de photons « perdus » par unité de longueur lors du passage rectiligne de la lumière incidente à travers un échantillon turbide. Pour un échantillon isotrope la turbidité est ainsi directement exprimable par :

$$\tau = \ln [I_0/I_{tr}] \cdot 1/L \quad \dots\dots\dots (\text{Équation II 4})$$

Avec :  $I_0$  est l'intensité incidente du laser,  $I_{tr}$  l'intensité transmise mesurée par le détecteur spectrophotométrique,  $L$  est le trajet optique de la radiation incidente dans l'échantillon turbide (cm).

Expérimentalement, la turbidité est obtenue à partir des valeurs de l'indice de la transmission ( $I/I_0$ ) ou d'absorbance ( $A$ ) du film :

$$I/I_0 = e^{-A} \quad \dots\dots\dots (\text{Équation II 5})$$



**Figure II 12** : Représentation schématique du dispositif de mesure de turbidité qui implique l'utilisation de différentes distances entre la source et l'échantillon.

#### II.4.6 Visualisation microscopiques

Le dispositif de microscopie utilisé dans notre étude est le LEICA DM LM droit (Figure II 13). Il comporte des objectifs \*5, 10, 20 et 50 et une caméra numérique (Motic) et un logiciel Motic. L'objectif \*5 nous a permis de mesurer la distance entre craquelures  $\lambda$  et leur nombre.



**Figure II 13** : Microscope Leica avec une caméra digitale Motic couplée à un ordinateur :

(1) L'échantillon, (2) Image du film, (3) Caméra digitale.

#### II.5 Préparations et méthodes de séchage

Dans ce but, nous avons commencé notre étude par des mélanges de nanoparticules de deux polymères. Les polymères sur lesquels nous avons travaillé sont le PBMA (poly méthacrylate de butyle) en particules molles de 50 nm environ, et le polymère PBMA (poly méthacrylate de butyle) réticulé 10%, en particules solides de 70 nm environ. Les suspensions colloïdales subissent un nettoyage, séparément, avant le mélange (opération d'échange d'ions par les résines Dowex afin de retirer les tensioactifs qui ont servi pendant la polymérisation en

émulsion), puis nous avons préparé des fractions massiques de PBMA ( $\Phi_{\text{PBMA}}$ ) entre 0 et 1 dans le polymère de PBMA -R10%.

Ensuite, des petites gouttes de chaque mélange ont été déposées sur un substrat de verre (lame de microscope). Nous avons déposé la même quantité de produits sur le substrat. Il est à noter que les substrats ont été déposés préalablement dans le four (30 minutes) avant d'y insérer les gouttes afin qu'elles soient soumises précisément à la température de séchage demandée (Figure II 14). Tout d'abord, nous avons commencé à travailler à une température constante de  $T=40^{\circ}\text{C}$ . Nous savons que la température de transition vitreuse  $T_g$  du PBMA est de  $28^{\circ}\text{C}$  et que celle du PBMA -R10% est de  $50^{\circ}\text{C}$ . C'est pourquoi nous avons commencé à travailler à une température supérieure à la température de transition vitreuse des particules molles et inférieure à celle des particules solides.



**Figure II 14** : Images des gouttes sessiles sur un substrat de verre lors du séchage à température contrôlée.





## **Chapitre III**

# **Structure et Propriétés Mécaniques des Matériaux de mélange**



<b>III CHAPITRE : STRUCTURE ET PROPRIETES MECANQUES DES MATERIAUX DE MELANGE.....</b>	<b>52</b>
<b>III.1 Introduction .....</b>	<b>52</b>
III.1.1 Elaboration des mélanges .....	54
<b>III.2 Caractérisation de la structure des mélanges par turbidité.....</b>	<b>55</b>
III.2.1 Mélange de PBMA/PBMA réticulé .....	55
III.2.2 Mélanges PBMA/PS et PBA/PS. ....	57
<b>III.3 Caractérisation de la structure des mélanges par diffusion de neutrons.....</b>	<b>59</b>
III.3.1 Structure des films PS et PBMA .....	60
III.3.2 Structure des mélanges PS dans le PBMA .....	61
III.3.3 Structure des mélanges PS dans le PBA. ....	62
<b>III.4 Propriétés mécaniques et rhéologiques des mélanges .....</b>	<b>64</b>
III.4.1 Caractérisation mécanique de films colloïdaux par analyse mécanique dynamique (DMA). ....	64
<b>III.5 Caractérisation rhéologique des films de mélange colloïdaux. ....</b>	<b>68</b>
III.5.1 Caractérisation d'un film de mélange colloïdal PBMA/PBMA-R10%. ....	68
III.5.2 Caractérisation des films de mélange colloïdal PBMA/PBMA-R20%.....	69

## III Chapitre : Structure et Propriétés Mécaniques des Matériaux de mélange

### III.1 Introduction

Les mélanges de polymères sont des matériaux constitués d'au moins deux phases élémentaires différentes, associées à l'échelle nanométrique. Ils sont généralement constitués d'une phase continue, la matrice, à l'intérieur de laquelle est dispersée la seconde phase (inclusions). Les mélanges à base de polymères représentent un enjeu économique considérable pour de nombreuses applications industrielles (nanocomposites<sup>[45]</sup>, peintures et revêtements<sup>[46]</sup>, recyclages des polymères<sup>[47]</sup>,...). La dispersion de nano-objets organiques ou inorganiques au sein d'une autre matrice, permet de contrôler les propriétés fonctionnelles du matériau (mécaniques<sup>[48]</sup>, thermiques<sup>[49]</sup>, rhéologiques<sup>[50,51]</sup>, effets barrière à l'oxygène<sup>[52]</sup>...). Ces propriétés sont contrôlées par la structure de dispersion, la dynamique des polymères et l'interface avec les inclusions<sup>[53]</sup>. Les verrous technologiques dans cette classe de matériaux sont de réduire les dimensions des nano-objets, d'augmenter la surface spécifique<sup>[54]</sup> et de contrôler la stabilité des inclusions. Ces propriétés dépendent entre autres, de la méthode mise en œuvre pour réaliser de tels mélanges<sup>[55]</sup>: En solution<sup>[56]</sup>: un solvant est incorporé et permet de gonfler la structure et de faciliter le mélange des polymères. L'inconvénient de cette méthode est la présence du solvant. C'est un produit organique volatile qui est nuisible à l'environnement. A l'état fondu<sup>[56]</sup>: Les deux polymères en présence d'un agent compatibilisant (copolymères blocs constitués des deux polymères) sont introduits sous forme de granulés dans un outil de mélange type malaxeur ou extrudeuse. Les mélanges peuvent aussi être obtenus par polymérisation simultanée des deux polymères<sup>[57,58]</sup>. Les macromolécules croissent au fur et à mesure de la réaction pour atteindre une structure de dimension nanométrique voire micrométrique. Dans ces méthodes, il est difficile d'atteindre des structures de tailles nanométriques et de contrôler leurs tailles, leurs formes et leurs morphologies. Il existe une autre manière de préparation des mélanges de polymères qui est plus facile à réaliser<sup>[59]</sup>, il s'agit des mélanges de particules colloïdales où les deux constituants sont sous forme de nanoparticules de polymères dispersées dans un milieu aqueux. Les matériaux solides sont fabriqués par évaporation de l'eau<sup>[59, 65, 75,77]</sup>. La stabilité de ces systèmes dans la phase aqueuse est régie par les répulsions électrostatiques durant tout le processus d'évaporation. A la fin du séchage on peut obtenir des films de polymères où les particules minoritaires sont dispersées à l'échelle nanométrique dans la matrice. Cette méthode a été utilisée ces dernières années par différents groupes de recherche pour contrôler

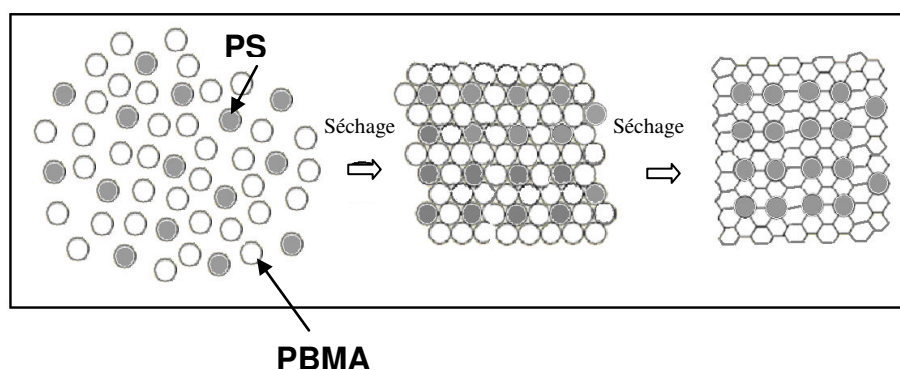
la structure à l'échelle nanométrique et pour étudier la relation structures/propriétés mécaniques des mélanges. Le but dans ce genre de méthode est d'assurer la stabilité de la dispersion durant le processus de séchage. Par exemple, Winnik et al.<sup>[60]</sup> ont utilisé cette méthode pour préparer des mélanges de solutions colloïdales constitués de nanoparticules rigides de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) et une matrice hôte élastique de poly-(butyle méthacrylate-co-butyl acrylate) [P(BMA-co-BA)]. Ils constatent que la dispersion des particules rigides de PMMA dépend essentiellement du rapport de diamètre des particules dures de PMMA et des particules molles de [P (BMA-co-BA)]. Quand ce rapport des diamètres est supérieur ou égal à l'unité, les particules dures sont bien dispersées autour des particules molles. Ugur, A. El-Aissari et Y. Holl<sup>[61, 78,79]</sup> ont récemment étudié l'effet de la taille et de la composition de particules de polystyrène sur la filmification des mélanges PS/Polycrylate. Les tailles des particules PS choisies est 320 nm pour les petites particules et 900 nm pour les grosses particules. La taille des particules PBA est de 97 nm. La fraction massique des particules PS varient de 10 % jusqu'à 90 %<sup>[61]</sup>. Ils constatent que pour la même fraction massique de PS, la température de filmification augmente quand on augmente la taille des particules PS dans les mélanges. Cavaillé et al.<sup>[59,62]</sup> procèdent par la même méthode et pour l'étude des propriétés mécaniques, utilisant des mélanges constitués d'une matrice polymère molle de polyacrylate de butyle (PBA) dans laquelle des particules rigides de polystyrène PS sont dispersées à des hautes concentrations massiques. Ils se sont intéressés à des systèmes avec des taux de concentration massique de polystyrène variant entre 15 % et 45% pour des particules de PS de taille 110 nm et des particules de PBA de taille 135 nm. A l'aide du DMA (Spectrométrie d'Analyse Mécanique Dynamique)<sup>[59]</sup>, ils ont étudié l'effet de la concentration des particules PS sur la variation du module de cisaillement  $G'$  des films à partir du mélange. Par DNPA<sup>[62]</sup>, ils ont étudié aussi l'évolution de la morphologie du même système de mélange au cours du recuit. Toutefois ils ne se sont pas intéressés à l'état de dispersion des particules PS induite par l'évaporation. Cependant, d'autres auteurs ont étudié la structure des mélanges dans d'autres situations comme les mélanges hybrides polymère nanoparticules inorganiques silice/argile. On peut citer le cas particulier des systèmes de mélanges polymères – silice largement développé dans la littérature par Rharbi et al.<sup>[63,64]</sup> où des nanoparticules de silice (30 nm) sont dispersées à différentes concentrations massiques dans une matrice polymère molle constituée de nanoparticules (34 nm) ayant une morphologie cœur – couronne. Le cœur est un co-polymère composé de poly (méthyle-méthacrylate-Co-butyle-acrylate) ( $T_g = 33\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et la couronne est constituée de poly (acide méthacrylique) chargé qui sert à assurer la stabilité colloïdale. Les auteurs constatent que la

structure finale de dispersion de la silice dans cette matrice polymère dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques, à savoir le pH du milieu (croissance des agrégats de particules de silice lorsque le pH diminue), le taux de sel (nombre d'agrégats qui augmente fortement à partir d'un taux d'électrolyte critique) ainsi que la fraction volumique de la silice et la taille de la particule de silice (pas d'effet prononcé). Dans la majorité des études que l'on vient de citer, soit le système de mélange est constitué d'un taux massique élevé de particules soit il est constitué de particules inorganiques. Ces chercheurs ont essayé de développer des solutions spécifiques pour maîtriser la dispersion des particules dans leurs systèmes de mélanges.

Par contre, il n'y a pas de solution globale permettant de prédire la stabilité de tout type de mélanges colloïdaux au cours du séchage.

### III.1.1 Elaboration des mélanges

Les mélanges de PBMA/PBMA-R10% et PBMA/PBMA-R20%, PS/PBMA et PS/PBA ont été préparés par séchage de mélange de deux suspensions. Le séchage a été fait à 60°C pour obtenir des films sans fissure dans le cas des mélanges PBMA/PBMA-R10% et PBMA/PBMA-R20% et à 40 °C pour les mélanges de PS /PBA et PS/PBMA. Dans la suite on étudie l'état de dispersion de ces systèmes par diffusion de neutrons et par mesure de l'indice de turbidité.



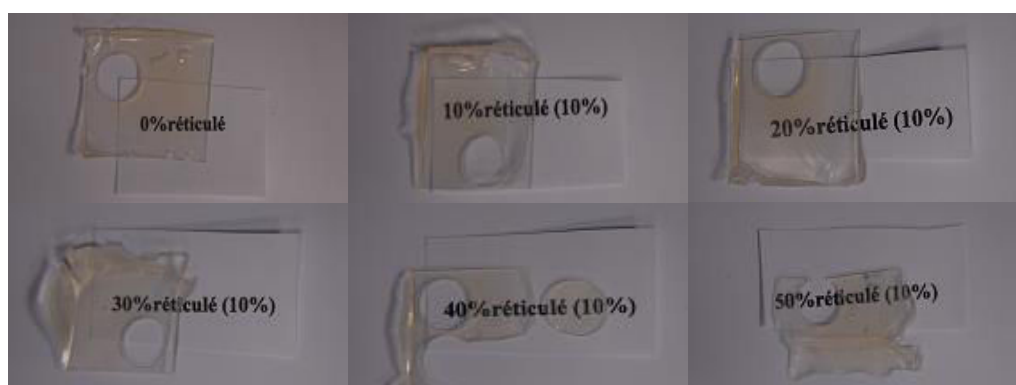
**Figure III- 1.** Schéma illustrant la fabrication des mélanges de polymère par séchage de mélange de suspensions.

## III.2 Caractérisation de la structure des mélanges par turbidité

### III.2.1 Mélange de PBMA/PBMA réticulé

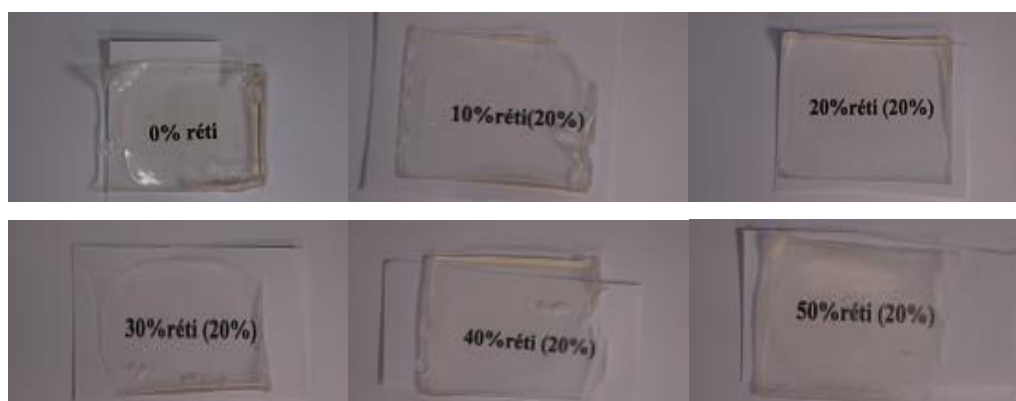
Les photos de films de mélanges de PBMA/PBMA-R10 % et de PBMA/PBMA-R20 % sont présentées sur les (Figure III- 2, Figure III- 3). Pour toutes les fractions de PBMA réticulé nous avons observé que les films sont transparents. Nous avons observé que l'indice de transmission diminue lorsque la distance échantillon/lampe  $D_{L-E}$  du spectrophotomètre augmente (Figure III- 4). Cette observation n'est pas due à la turbidité du PBMA qui est nano composant homogène. Ce phénomène est probablement dû à la dispersion de la lumière par la surface rugueuse du film. Afin de tenir compte de la dispersion de la lumière par la surface, nous nous placerons toujours à la distance la plus faible possible  $D_{L-E} = 2$  cm pour mesurer l'indice de transmission de la lumière (Figure III- 4).

La Figure III- 5 montre que les mélanges avec des fractions massiques  $\Phi_{PBMA}$  comprises entre 0.5 et 0.7 donne un indice de transmission de l'ordre de 0.6, qui augmente légèrement lorsque  $\Phi_{PBMA} > 0.8$ , pour les deux mélanges étudiés ici (PBMA/PBMA-R10% et PBMA/PBMA-R20%). Ce résultat montre que les mélanges PBMA/PBMA-R10% et PBMA/PBMA-R20% sont dispersés à l'échelle de nanoparticules. Si ces deux particules formaient des structures agrégées de taille sub-micrométrique, la turbidité des films serait affectée.

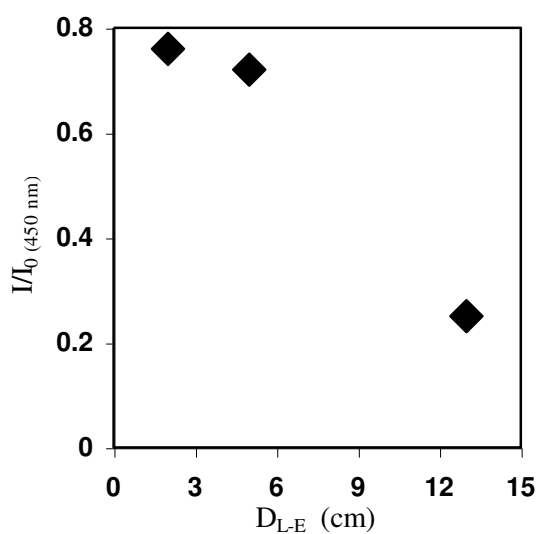


**Figure III- 2:** Image de films préparés par séchage de mélanges de suspensions PBMA et PBMA-R10% avec différentes fractions de particules réticulées PBMA-R10% de 0 à 0.5. Les films sont séchés à 60 °C. La légende au-dessus du film montre la fraction de PBMA-R10%.

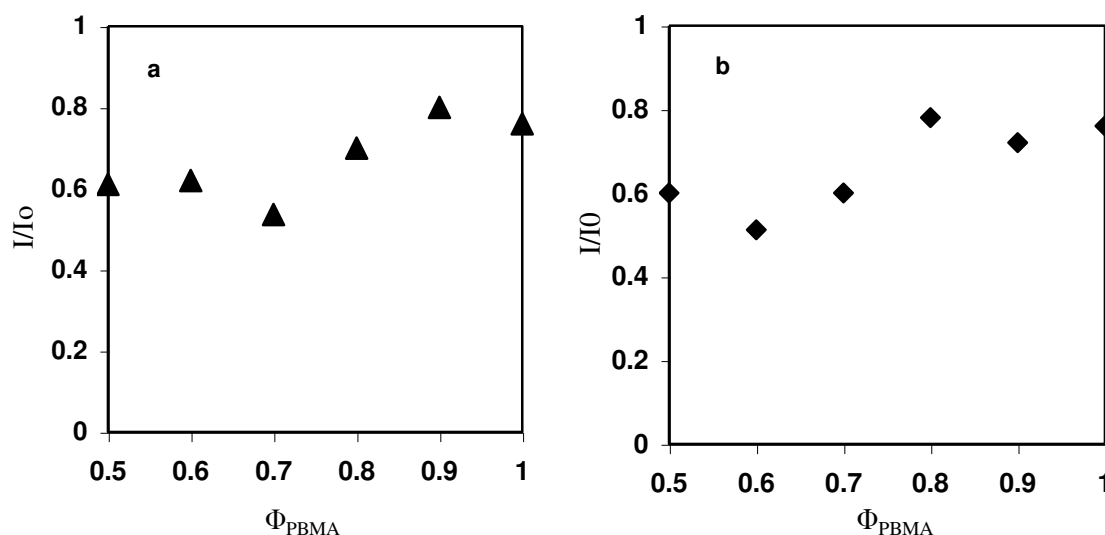




**Figure III- 3 :** Image de films préparés par séchage de mélanges de suspensions PBMA et PBMA-R10% avec différentes fractions de particules réticulées PBMA-R20% de 0 à 0.5 Le films sont séchés à 60 °C. La légende au-dessus du film montre la fraction de PBMA-R20%.



**Figure III- 4 :** Indice de transmission  $I/I_0$  en fonction de la distance entre la lampe et l'échantillon, d'un film fabriqué par séchage de suspension PBMA à 60 °C. La transmission est mesurée à une longueur d'onde de 450 nm.



**Figure III- 5 :** Indice de transmission  $I/I_0$  des films de mélanges en fonctions de  $\Phi_{PBMA}$  (Fraction massique de PBMA dans le mélange) : (a) PBMA/PBMA-R10%. (b) PBMA/PBMA-R20%. La transmission est mesurée à une longueur d'onde de 450 nm à une distance lampe/échantillon  $D_{L-E} = 2$  cm.

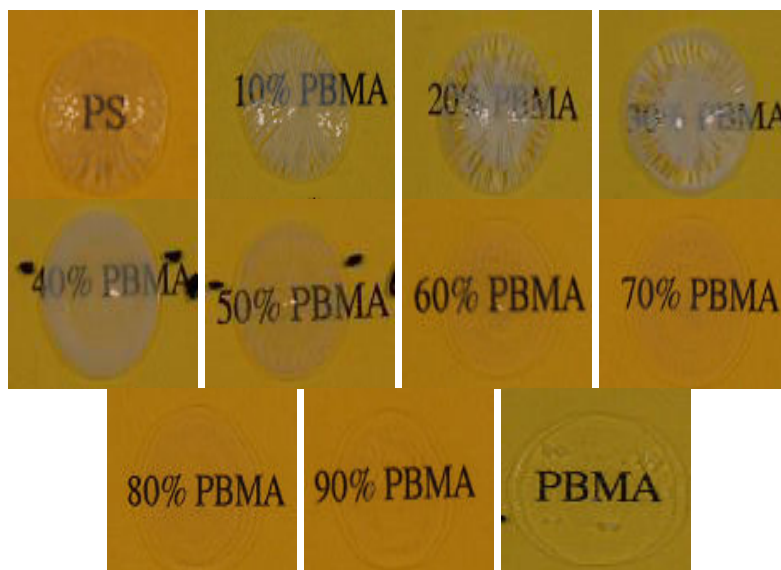
Nous avons aussi étudié la stabilité de la structure des mélanges à haute température. Nous remarquons que le recuit des mélanges à 80°C (à 52 °C au-dessus de la température de transition vitreuse  $T_g$  du PBMA) pour 6 heures ne modifie pas l'indice de transmission des films. Ceci montre que les mélanges n'évoluent pas dans le temps au moins jusqu'à 52 °C au-dessus de la  $T_g$ . Cette stabilité est probablement due à la présence de particules PBMA-R. La ségrégation du nanomélange nécessite des déplacements collectifs de toutes les particules ce qui est un phénomène très long.

### III.2.2 Mélanges PBMA/PS et PBA/PS.

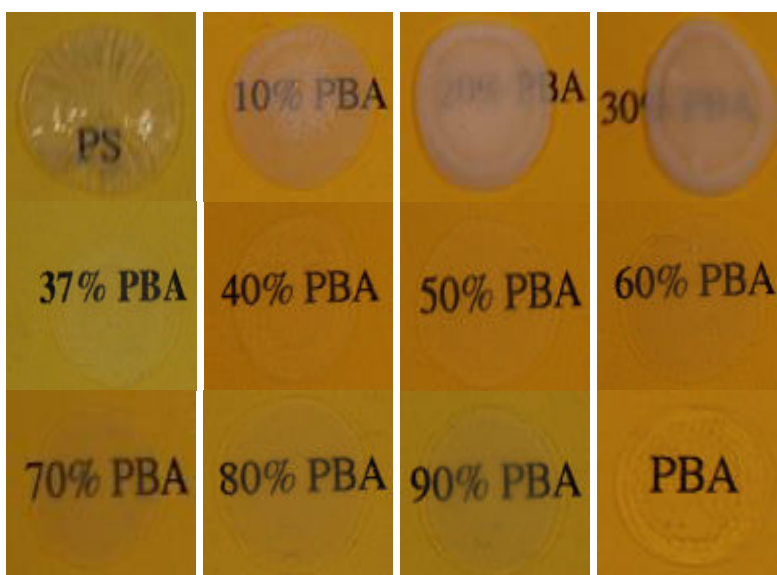
La Figure III- 6 et la Figure III- 7 illustrent des images de films PBMA/PS et PBA/PS sur des étiquettes qui montrent la composition du mélange. Ces photos donnent une information qualitative sur la turbidité du film. Nous avons observé que la turbidité des films PS/PBMA augmente faiblement avec l'augmentation de la fraction de particules polystyrène pour  $\Phi_{PS} < 0.3$ . A une fraction massique de PS plus élevée, on assiste à une forte augmentation de la turbidité du film, notamment avec l'apparition des craquelures pour  $\Phi_{PS} > 0.6$ . Le film de PBA en présence de nanoparticules de PS devient progressivement turbide pour des fractions massiques comprises entre 0.1 et 0.3 en PS. Pour des fractions en PS supérieures à 0.3 et 0.6, le film redevient progressivement transparent. Au-delà de  $\Phi_{PS} = 63\%$ , le film se fissure et montre une transition transparent-blanc qui par la suite, devient progressivement

moins opaque. La diminution rapide de l'indice de transmission pour les faibles  $\Phi_{PS}$  suggère que ce mélange présente une ségrégation des particules PS dans la matrice PBA, ce qui n'est pas le cas du mélange PBMA/PS qui présente une diminution progressive de l'indice de transmission avec l'augmentation de  $\Phi_{PS}$ .

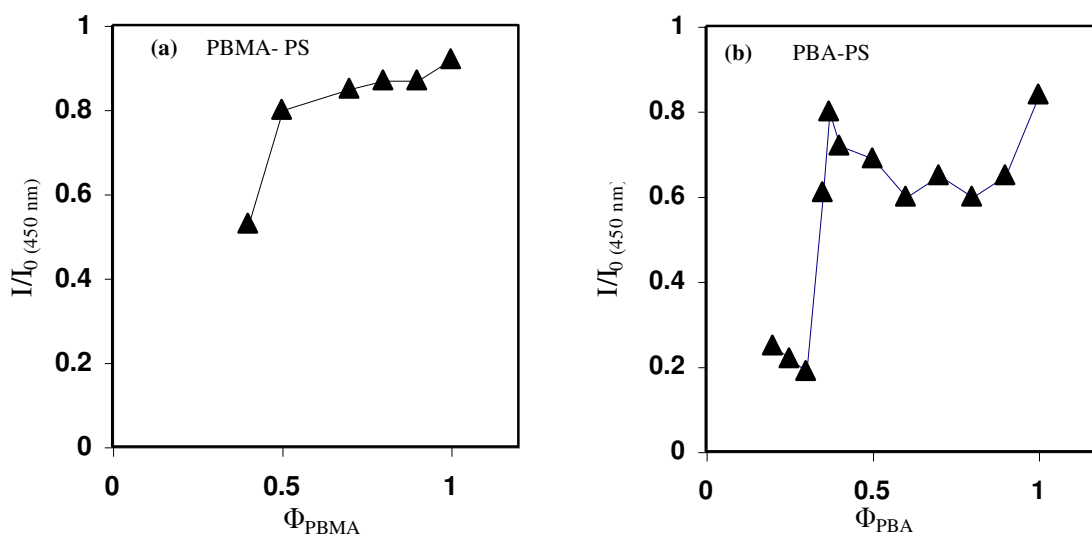
La transition observée à  $\Phi_{PS} = 60$  et  $63\%$  dans le PS/PBMA et PS/PBA est probablement due à la présence de fissures de taille micrométrique qui diffuse la lumière du visible. Ceci n'est pas le cas du PBMA/PBMA-R qui se fissure tout en gardant sa transparence. Ceci est confirmé par le fait que ce mélange ne présente aucune structure aux échelles nanoscopiques et microscopiques lorsqu'il est observé par la DNPA.



**Figure III- 6 :** Image de films préparés par séchage de mélanges de suspensions PBMA et PS avec différentes fractions de particules PBMA de 0 à 1. Les films sont séchés à 60 °C. La légende au-dessus du film montre la fraction de PBMA.



**Figure III- 7 :** Image de films préparés par séchage de mélanges de suspensions PBA et PS avec différentes fractions de particules PBA de 0 à 1. Les films sont séchés à 60 °C. La légende au-dessus du film montre la fraction de PBA.



**Figure III- 8 :** L'indice de transmission  $I/I_{0,450\text{nm}}$  de films de mélanges : **(a)** PBMA/PS en fonction de  $\Phi_{PBMA}$  (Fraction massique de PBMA). **(b)** PBA/PS en fonction de  $\Phi_{PBA}$  dans le mélange.

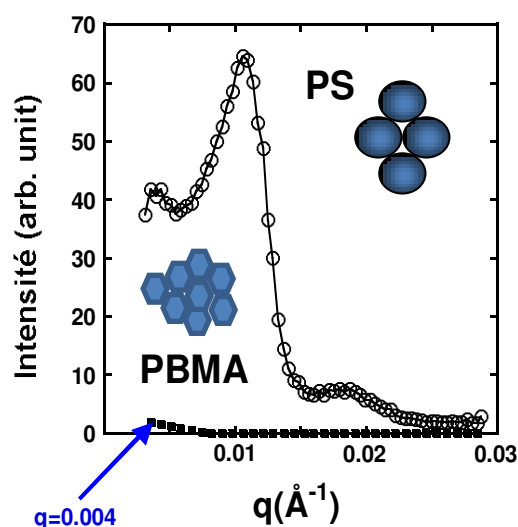
### III.3 Caractérisation de la structure des mélanges par diffusion de neutrons

Dans cette section on décrit la structure nanoscopique des mélanges par diffusion de neutron aux petits angles. On montre principalement les mélanges de polystyrène deutéré dans le PBMA ou le PBA à faible fraction de PS. On découpe une section de diamètre 15mm de

film qu'on place directement dans la cellule de mesure. Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) sont effectuées dans le spectromètre PAXY à Orphée Saclay. Les neutrons diffusés, captés dans un multi-détecteur bi-dimensionnel XY, sont regroupés selon une moyenne circulaire permettant d'avoir des spectres d'intensité diffusée  $I(q)$  en fonction du module du vecteur de diffusion ( $q$ ). La gamme des valeurs de  $q$  accessibles est entre  $0.0035 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ . Ces expériences de diffusion de neutron sur les mélanges PS/PBMA et PS/PBA et l'analyse correspondante ont été réalisées en grande partie dans le cadre de la thèse Mohamed Yousfi sous la direction de Y. Rharbi.

### III.3.1 Structure des films PS et PBMA

Les films préfabriqués à partir de suspensions de nanoparticules de PS à une température en dessous de leurs  $T_g$  ( $100^\circ\text{C}$ ) montrent des maximums (pics) très clairs (Figure III- 9). Ces pics de diffusion montrent que les particules dures de polystyrène restent en formes sphériques et séparées par les interstices. Et parce que le module élastique de ces particules est de l'ordre du GPa, la pression de Laplace est insuffisante pour déformer ces nanoparticules et fermer les interstices.



**Figure III- 9 :** (■) Spectre DNPA de film fabriqué à partir d'une suspension de particules PBMA - R10%. (○) Spectre DNPA de film fabriqué par séchage à  $56^\circ\text{C}$  de suspension de nanoparticules de polystyrène (62 nm).

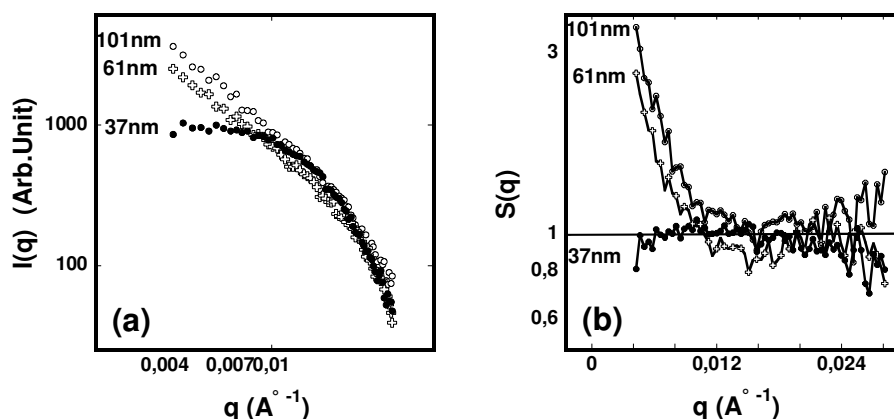
Il est facile d'accepter que le PBMA non réticulé forme un film continu lorsque le film est séché à  $28^\circ\text{C}$  au-dessus de la  $T_g$  ( $T_g = +28$ ). La situation peut être différente dans le cas de la matrice PBMA-R10% où les particules peuvent garder leurs formes sphériques avec des cavités entre elles. Dans la Figure III- 9 on montre que le film fabriqué à partir de

nanoparticules de PBMA-R évaporés à 56°C n'a pas de structure entre les nanoparticules de PBMA pour toutes les valeurs de  $q > 4.10^{-3} \text{ Å}^{-1}$ . Cela nous renseigne sur le fait que les films préparés par évaporation des suspensions de PBMA réticulées au dessus de leurs températures de transitions vitreuses sont uniformes à l'échelle microscopique et que ces nanoparticules réticulées peuvent se déformer sous l'effet de la pression capillaire pour remplir les interstices entre elles.

Le PBMA réticulé présente une transition vitreuse qui s'étale sur une large gamme de température de 28 °C jusqu'au-delà de 50°C (figureII-6-b), ceci implique que la transition verre-fluide se produit sur une large gamme de température. A 40°C, le PBMA réticulé peut se déformer pour remplir les vides entre particules. Contrairement, au PBMA réticulé, le PS présente une transition vitreuse étroite aux alentours de 100°C (figureII-6-a) <sup>[26]</sup>. A 40°C le PS adopte un comportement vitreux avec des temps de relaxation supérieurs à l'année ce qui ne permet pas au gel de relaxer les contraintes par déformation des particules. Des études récentes sur les nanoparticules de PS proposent que la transition vitreuse des particules se décale vers les basses températures sous l'effet du confinement. Ils proposent que la température de transition vitreuse  $T_g$  des particules de 58 nm soit proche de la température ambiante. <sup>[80, 81]</sup>. Les résultats de notre laboratoire, montre que la  $T_g$  des particules de PS ne présente aucune réduction lorsque les particules sont en suspension <sup>[82]</sup>. Toutefois, la capacité calorifique  $\Delta C_p$  diminue par rapport au polymère massique. Ce résultat confirme les expériences d'Ediger sur des particules similaires. Ediger et al. Interprètent la réduction de  $\Delta C_p$  par la présence d'une couche plus mobile à la surface des particules. Si cette couche existe, elle ne dissipe pas suffisamment de contraintes pour éliminer les défauts de volume dans les mélanges de PS/PBMA et de PS/PBA.

### III.3.2 Structure des mélanges PS dans le PBMA

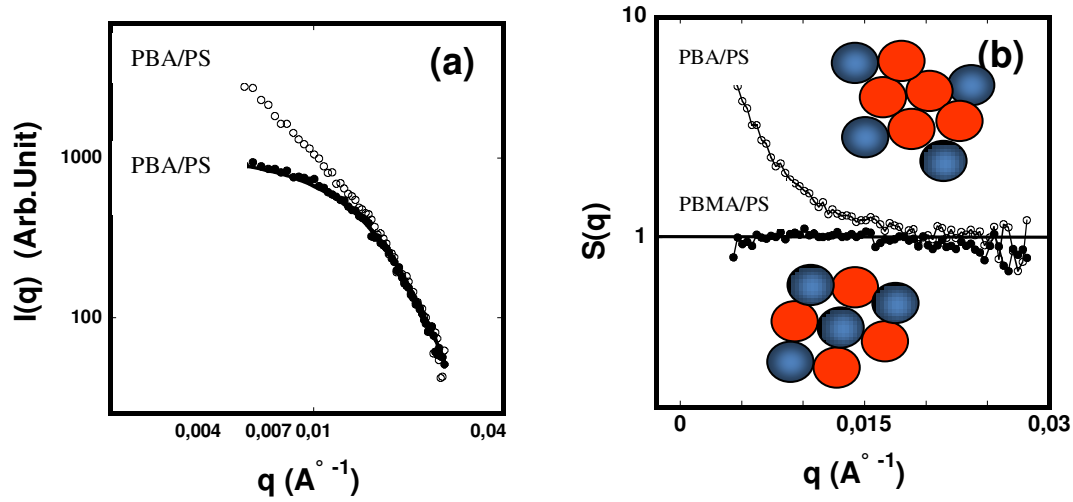
Dans la figure III-10 on montre les spectres d'intensité  $I(q)$  des particules PS (2%wt) dans les matrices PBMA non réticulées 37nm, 61nm et 101 nm. On constate que les particules PS sont parfaitement dispersées dans la matrice PBMA 37nm. En revanche, les nanoparticules PS s'agrègent dans les matrices PBMA ayant une taille de 61nm et encore plus dans une matrice PBMA de taille 101nm <sup>[26]</sup>. Cela est clairement illustré à partir du facteur de structure apparent  $S(q)$  (Figure III- 10-b) qui augmente et s'éloigne de l'unité aux petites valeurs de  $q$  dans le PBMA 61nm et 101nm.



**Figure III- 10 :** (a) Intensité de diffusion de neutron aux petits angles  $I(q)$  de particules PS deutérés (2wt%) dans les matrices PBMA, pour différentes tailles de particules dPS 37nm, 61nm et 101 nm. (b) Facteur de structure des particules PS calculé en divisant l'intensité  $I(q)$  par le facteur de forme.

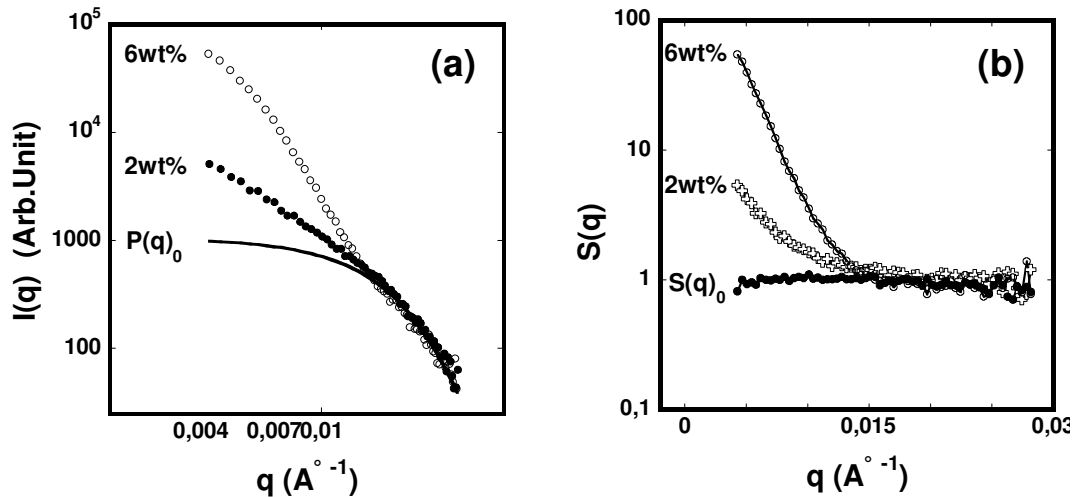
### III.3.3 Structure des mélanges PS dans le PBA.

La majorité des chercheurs qui se sont intéressés à l'étude des mélanges à partir de particules colloïdales ne considère pas l'effet de la nature du polymère comme un paramètre important pouvant affecter la structure des mélanges car à première vue, on peut penser que la stabilité des particules PS est contrôlée uniquement par la charge électrostatique et non pas par la nature du polymère. On s'intéresse ici à l'effet du polymère de la matrice sur la structure finale des mélanges. Nous avons choisi le PBA ( $T_g = -47^\circ\text{C}$ ) étant donné qu'il était largement utilisée dans la littérature. On présente dans la Figure III- 11-a et b, les courbes  $I(q)$  des particules PS 30nm dans le PBA 36nm ainsi que le facteur de structure correspondant. On inclue dans ces courbes les spectres  $I(q)$  et  $S(q)$  des particules PS 30nm dans la matrice PBMA pour comparaison. On constate que le signal  $I(q)$  des nanoparticules de polystyrène deutériés dans la matrice PBA diffère considérablement de celle de la matrice PBMA. L'allure de l'intensité  $I(q)$  et du facteur de structure  $S(q)$  montre clairement que les particules PS 30nm sont agrégées dans la matrice PBA même en absence de sel <sup>[26]</sup>. Le rayon de giration estimé des agrégats est quasiment 3 fois supérieur au rayon de giration des particules PS dans la matrice PBMA.



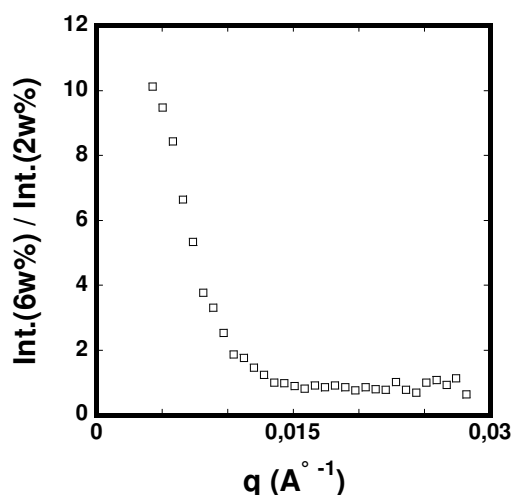
**Figure III- 11 :** (a) Intensité de diffusion de neutron aux petits angles  $I(q)$  de particules PS deutérés dPS (37nm), 2wt% dans les matrices PBMA et dans le PBA. (b) Facteur de structure des particules PS calculé en divisant l'intensité  $I(q)$  par le facteur de forme.

Lorsque la concentration des particules augmente de 2% à 6% (Figure III- 12-a et b), l'intensité et le facteur de structure augmentent aux petites valeurs, ce qui peut suggérer que la taille des agrégats augmente. Pour vérifier si le nombre ou la taille des agrégats qui change nous avons divisé l'intensité à 6% par l'intensité à 2% (Figure III- 13). On constate que ce rapport d'intensité augmente aux petites valeurs de  $q$ , ce qui montre que la taille des agrégats augmente.



**Figure III- 12 :** (a) Intensité de diffusion de neutron aux petits angles  $I(q)$  de particules PS deutérés dPS (37nm), 2wt%, 6% dans les matrices PBA. (b) Facteur de structure des particules PS calculé en divisant l'intensité  $I(q)$  par le facteur de forme.





**Figure III- 13** : Rapport de l'intensité  $I(q)$  des particules PS (36nm) dans PBA à 6% sur l'intensité  $I(q)$  à 2%.

L'augmentation de la turbidité dans le PS/PBA pour les fractions de PS comprises entre 0 et 0,3, décrite ci-dessus, se manifeste à cause de la ségrégation dans ce mélange à l'échelle nanométrique. Ceci est corroboré par les résultats de DNPA <sup>[26]</sup>, qui montrent que les particules de PS forment des agrégats dans le PBA lors du séchage même pour des fractions de PS de 2 %. Ceci n'est pas le cas pour des mélanges de PS/PBMA qui sont parfaitement dispersés pour des fractions de PS de 2% jusqu'à 6%. Le cas du PBMA/PBMA-R ne montre pas de structure en DNPA ce qui montre que ce mélange est parfaitement dispersé.

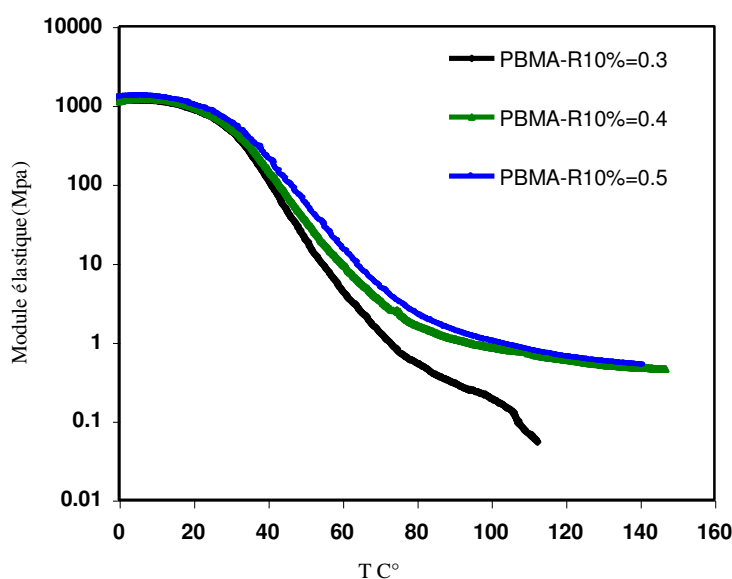
### III.4 Propriétés mécaniques et rhéologiques des mélanges

#### III.4.1 Caractérisation mécanique de films colloïdaux par analyse mécanique dynamique (DMA).

Ces mesures de DMA ont été réalisées sur des films préparés à partir de mélanges colloïdaux de PBMA et de PBMA réticulé (PBMA/PBMA-R10% et PBMA/PBMA-R20%) pour différentes fractions massiques réticulée ( $\Phi_{\text{réti}} = 1 - \Phi_{\text{PBMA}}$ ) entre 0 et 0,5 du PBMA réticulé (PBMA-R). Ces films ont été préparés par séchage à une température contrôlée de 60°C. Les mesures ont été réalisées à une fréquence de 1 Hz pour une gamme de température de 0°C à 150°C.

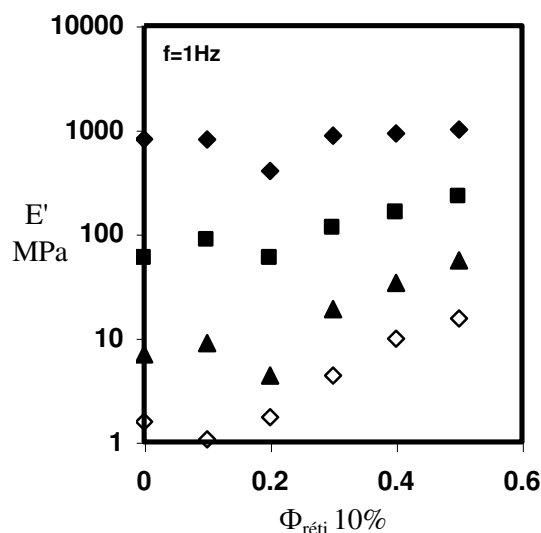
La Figure III- 14 montre le module élastique ( $E'$ ) en fonction de la température à différentes compositions du mélange  $\Phi_{\text{PBMA}}$ . Ces courbes montrent un plateau vitreux de 1GPa pour des températures inférieures à 30°C, où les deux particules sont vitreuses (au

dessous de leurs  $T_g$  respective 28°C PBMA et 50 °C pour les PBMA-R10. Ensuite, nous observons une forte diminution de ce module, pour des températures comprises entre 30°C et 60°C, associée à la zone de transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique qui se trouve être similaire pour tous nos films. Cette zone de chute est globalement comprise entre la température de transition vitreuse des particules molles et celle des particules dures. Pour une température supérieure à 60°C, nous observons le plateau de la zone caoutchoutique qui commence au delà de la température de transition vitreuse des nanoparticules réticulées à 10%.

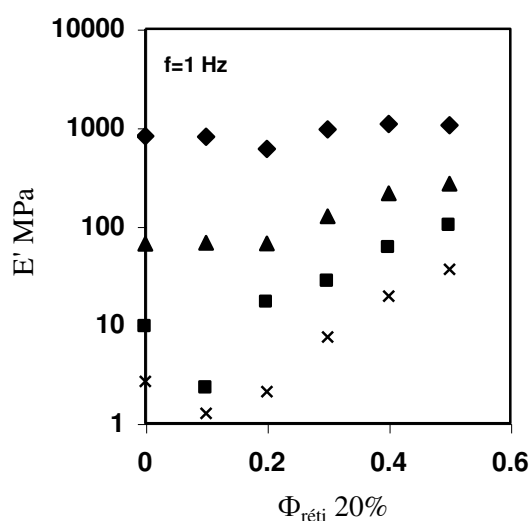


**Figure III- 14 :** Module élastique  $E'$  à fréquence constante 1Hz en fonction de la température pour des films mélanges colloïdaux PBMA/PBMA-R10% pour des fractions de PBMA-R10% de 0.3, 0.4, et 0.5.

Le module élastique du film  $E'$  dans la zone caoutchoutique dépend de la fraction massique des particules PBMA-R10%, il augmente avec l'augmentation de la fraction de particules réticulées. La Figure III- 15 montre les valeurs du module  $E'$  en fonction de la composition du mélange pour différentes températures. A  $T < T_g$  des deux particules, les mélanges présentent un module élastique de l'ordre du 1GPa indépendamment de la composition du mélange. Pour  $T > T_g$  du PBMA le module  $E'$  du PBMA ( $\Phi_{PBMA}$ ) diminue avec l'augmentation de la température pour atteindre la zone caoutchoutique et finalement la zone de fluage. Ce module  $E'$  augmente avec l'augmentation de la fraction de particules réticulées dans le mélange.



**Figure III- 15 :** Variation du module élastique  $E'$  à 1 Hz en fonction de la fraction  $\Phi_{\text{réti}10\%} = (1-\Phi_{\text{PBMA}})$  PBMA-R 10% dans le mélange pour différentes températures: (♦)  $T=20^\circ\text{C}$ . (■)  $T=40^\circ\text{C}$ . (▲)  $T=50^\circ\text{C}$ . (◇)  $T=60^\circ\text{C}$ .



**Figure III- 16 :** Variation du module élastique  $E'$  à 1 Hz en fonction de la fraction  $\Phi_{\text{réti}20\%} = (1-\Phi_{\text{PBMA}})$  PBMA-R 20% dans le mélange pour différentes températures: (♦)  $T=20^\circ\text{C}$ . (▲)  $T=40^\circ\text{C}$ . (■)  $T=50^\circ\text{C}$ . (x)  $T=60^\circ\text{C}$ .

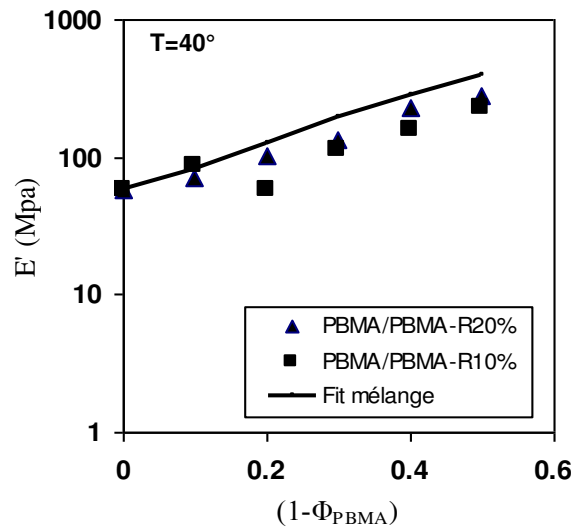
Pour mettre en évidence l'effet de la réticulation du PBMA-R sur le module du mélange, nous avons comparé des mélanges contenant des particules PBMA-R20% PBMA-R10%. Les mesures de DMA sur les mélanges contenant des particules PBMA-R20% présente les mêmes comportements que ceux contenant des particules PBMA-R10% Figure

III- 15. Tant que les particules de PBMA-R sont rigides, elles se comportent comme des charges renforçantes pour la matrice PBMA. Les mesures de turbidité suggèrent que la structure de ces deux types de mélanges est la même, ce qui explique que le comportement mécanique des mélanges est similaire. Comme il a été démontré précédemment la structure de ces mélanges est ultra dispersé, ce qui nous incite à comparer leur module au modèle du mélange parfait. Le modèle de mélange parfait est décrit par l'équation :

$$\sigma / (1 - \nu) \rightarrow (1 - \Phi_{\text{PBMA}})^2 \cdot G_d / (1 - \nu_d) + 4 \Phi_{\text{PBMA}} (1 - \Phi_{\text{PBMA}}) / [(G_d / (1 - \nu_d))^{-1} + (G_s / (1 - \nu_m))^{-1}]^{-1} + \Phi_{\text{PBMA}}^2 \cdot G_m / (1 - \nu_m) \quad \dots\dots\dots \text{Équation III- 1}$$

où  $G_s$  et  $G_d$  sont les modules élastiques des particules molles et dures respectivement,  $\nu_m$  et  $\nu_m$  passions ratio et  $\Phi_{\text{PBMA}}$  la fraction massique des particules molles.

Dans La Figure III- 17 on compare le module des deux mélanges PBMA/PBMA-R à celui de l'équation III-1. On utilise les modules  $E'$  du PBMA à 40°C (58.18MPa) et le module vitreux  $E'$  (1.3 GPa) pour le PBMA-R. L'augmentation du module de nos deux mélanges avec la concentration de particules réticulées est proche de celui du mélange parfait avec une légère différence pour  $\Phi_{\text{réti}} > 0.2$ . Ceci confirme que nos mélanges sont dispersées comme il a été décrit précédent lors des études de la structure.



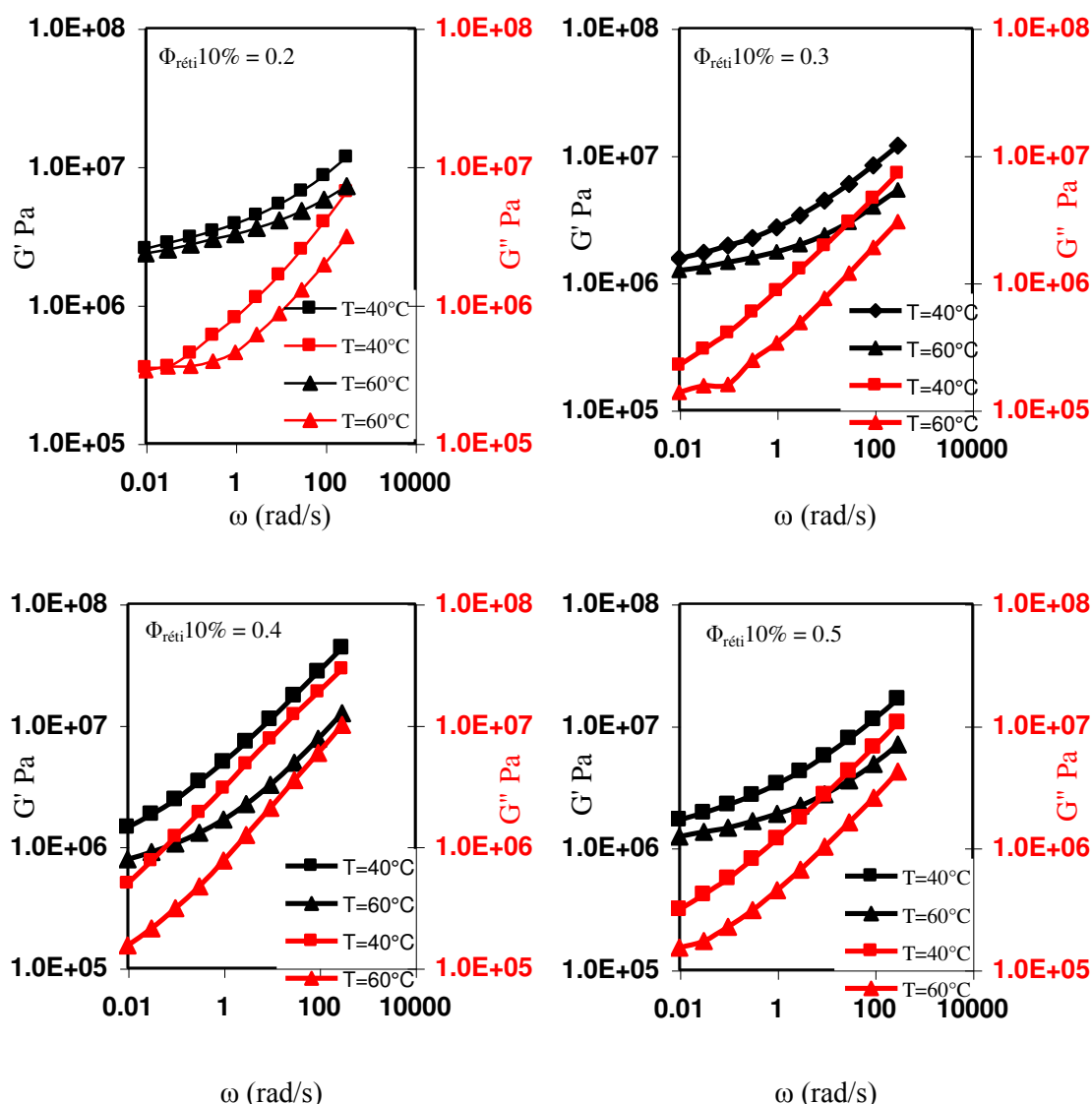
**Figure III- 17 :** Comparaison du module élastique  $E'$  à 1Hz des films de: ( $\blacksquare$ ) PBMA/PBMA-R10%. ( $\blacktriangle$ ) PBMA/PBMA-R20% en fonction de la fraction de particules dures  $(1 - \Phi_{\text{PBMA}})$ , (—) module  $E'$  estimé du modèle du mélange parfait, calculé à partir des modules des différentes particules à 40°C.

### III.5 Caractérisation rhéologique des films de mélange colloïdaux.

#### III.5.1 Caractérisation d'un film de mélange colloïdal PBMA/PBMA-R10%.

Les résultats des mesures sont explicités au sein de la Figure III- 18. Les courbes présentent le module de cisaillement  $G'$  et le module de perte  $G''$  pour des températures de 40°C et de 60°C en fonction de la vitesse angulaire  $\omega$  (entre 0.01 et 300 rad/s). Les courbes représentent l'évolution du module de cisaillement  $G'$  et du module de perte  $G''$  au travers d'expériences réalisées par un rhéomètre ARG2. Les films sont des mélanges colloïdaux de PBMA/PBMA -R10% à différentes fractions de particules dures  $\Phi_{\text{réti}}10\%$ . On observe clairement que  $G'$  et  $G''$  dépendent de  $\Phi_{\text{réti}}10\%$  et qu'ils augmentent avec la vitesse angulaire, quelque soit la température. D'autre part, le module  $G'$  du film de PBMA à faible vitesse angulaire ( $\omega = 0.01$  rad/s) est de 1 MPa pour une température de 40°C et de 60°C, puis ce dernier augmente avec la vitesse. Un effet de la température intervient au fur et à mesure que la vitesse angulaire s'accroît, puisque l'on observe une dispersion sur le module  $G'$  (qui reste toutefois toujours plus élevé à 40°C qu'à 60°). La Figure III- 18 montre que  $G'$  augmente avec l'augmentation de  $\Phi_{\text{réti}}10\%$  du film indépendamment de la température. Généralement,  $G'$  diminue avec l'augmentation de la température pour chaque  $\Phi_{\text{réti}}10\%$ . En définitive, la présence de nanoparticules permet de produire des mélanges de colloïdes avec un module de cisaillement  $G'$  plus important. A présent, la variation du module  $G'$  pour des films avec  $\Phi_{\text{réti}}10\%$  comprise est entre 0.1 et 0.5, en fonction de la vitesse angulaire à différentes températures. La gamme de températures est comprise entre des valeurs inférieures et supérieures aux deux températures de transition vitreuse de façon à ne pas omettre que les phénomènes observés dépendent également de l'état physique des composés. Les courbes montrent que le module de cisaillement varie inversement avec la température, c'est à dire qu'à faible température nous observons un module  $G'$  élevé. Par ailleurs, ce dernier diminue lorsque la température augmente, et cela pour n'importe quelle  $\Phi_{\text{réti}}10\%$ .

D'autre part, nous avons observé que le film à  $\Phi_{\text{réti}}10\% = 0.1$  a une valeur de  $G'$  plus élevée que dans les autres cas (même concernant le film de fraction 0.5 réticulé). Remarquons par ailleurs que le film à  $\Phi_{\text{réti}}10\% = 0.4$  a un module  $G'$  important à la température de 20°C par rapport aux autres films. Cependant, nous ne pouvons pas à ce jour expliquer ces deux derniers résultats.

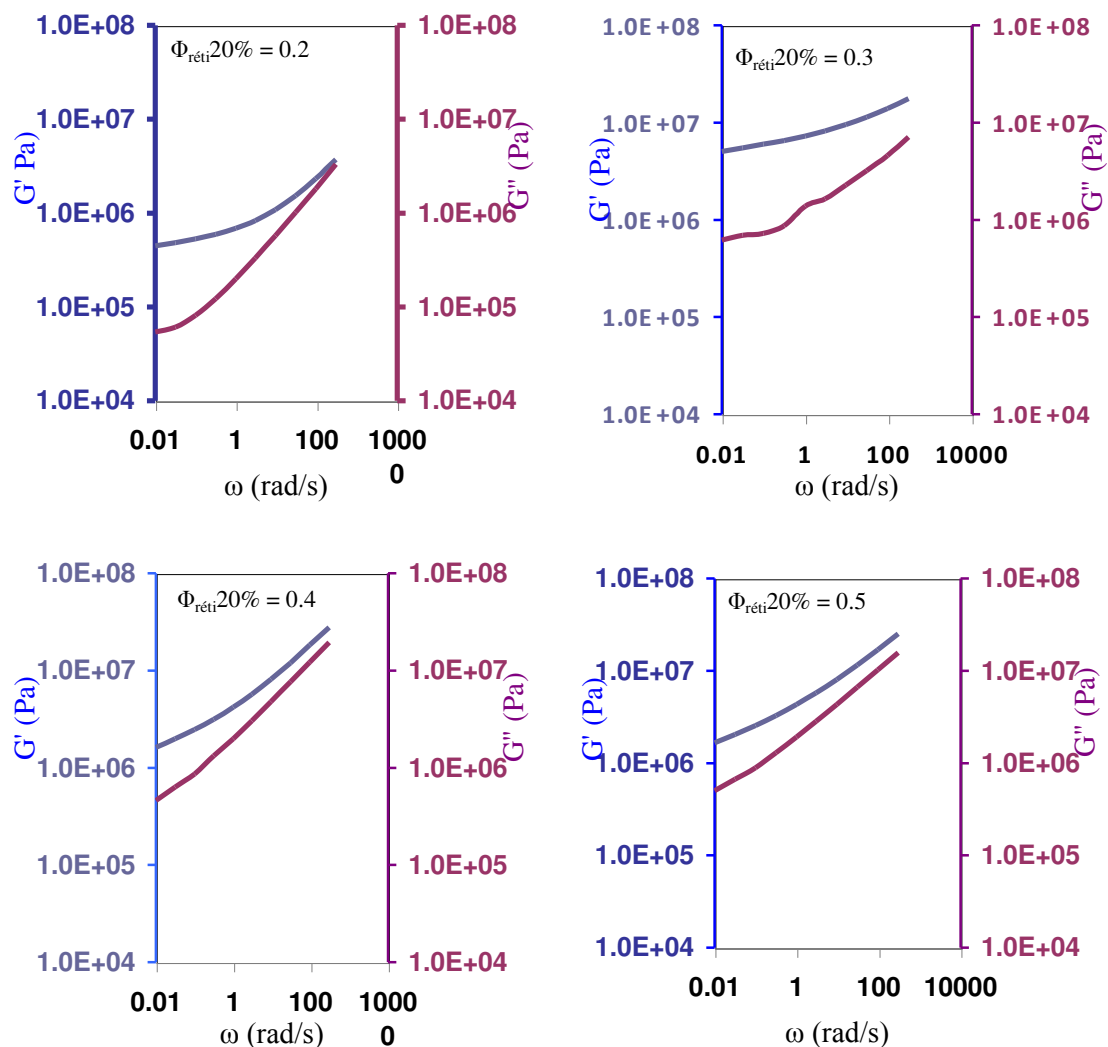


**Figure III- 18** : Le module de cisaillement  $G'$  et le module de perte  $G''$  en fonction de la fréquence angulaire ( $\omega$ ) pour les températures de 40°C et de 60°C.

### III.5.2 Caractérisation des films de mélange colloïdal PBMA/PBMA-R20%

Nous avons précédemment décrit le comportement rhéologique des films latex mélangés de nanoparticules non réticulées et nanoparticules réticulées 10%. Nous poursuivons notre étude en nous focalisant sur des expérimentations réalisées sur des films de mélanges de nanoparticules de PBMA et de nanoparticules de PBMA-R20%. On a étudié des mélanges de PBMA/PBMA-R20% (concentration de polymère 10%). Les fractions préparées sont des 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 et 0.5 en particules réticulées 20% ( $\Phi_{\text{réti}}20\%$ ). Les échantillons des films secs sont préparés des mêmes conditions expérimentales que précédemment (Voir partie précédente caractérisation des films de mélange PBMA/PBMA-R10%). Les courbes de

la Figure III- 19 montrent l'évolution du module de cisaillement  $G'$  et du module de perte  $G''$  des films à 60°C (température proche de la température  $T_g$  des particules solides de PBMA-R20%). Nos courbes montrent la variation de  $G'$  avec la quantité des particules solides dans le mélange. Nous observons que  $G'$  augmente lorsque l'on est en présence de nanoparticules réticulées. Par exemple, quand le film contient 10% de nanoparticules solides (90% de particules molles non réticulées) son module  $G'$  à faible vitesse angulaire est 1,0E+06 Pa. Ce module augmente avec la vitesse angulaire jusqu'à atteindre une valeur de 30 fois plus supérieure (à 300 rad/s). Cette variation n'est pas aussi importante en l'absence de nanoparticules réticulées. Nous avons par ailleurs observé que les films de  $\Phi_{\text{réti}20\%}$  supérieures à 0.3 ont un module  $G'$  plus élevé que pour  $\Phi_{\text{réti}20\%}$  entre 0 et 0.1 (en particulier à basse vitesse angulaire). Par contre, le film en  $\Phi_{\text{réti}20\%} = 0.3$  possède un module de cisaillement plus élevé que pour  $\Phi_{\text{réti}20\%} = 0.4$  et 0.5 qui sont préparés et mesurés dans les mêmes conditions. En revanche, en ce qui concerne le film de mélange en  $\Phi_{\text{réti}20\%} = 0.2$  son module  $G'$  est le plus faible. Nous observons que le module  $G'$  varie avec la vitesse  $\omega$ , et que la position de ces courbes dépend fortement de la température. Il est clair que le module  $G'$  varie inversement avec la température, dans la mesure où, pour une température inférieure à  $T_g$ , le film est dans son état vitreux, alors qu'au contraire, pour une température supérieure à  $T_g$ , le film est dans son état caoutchoutique.



**Figure III- 19 :** Module de cisaillement  $G'$  en fonction de la vitesse angulaire  $\omega$  pour des films de mélange colloïdal PBMA /PBMA-R20%, à une température de 60°C pour  $\Phi_{\text{réti}20\%}$ .





## **Chapitre IV**

### **Défauts lors de séchage des suspensions colloïdales.**



## Contenu

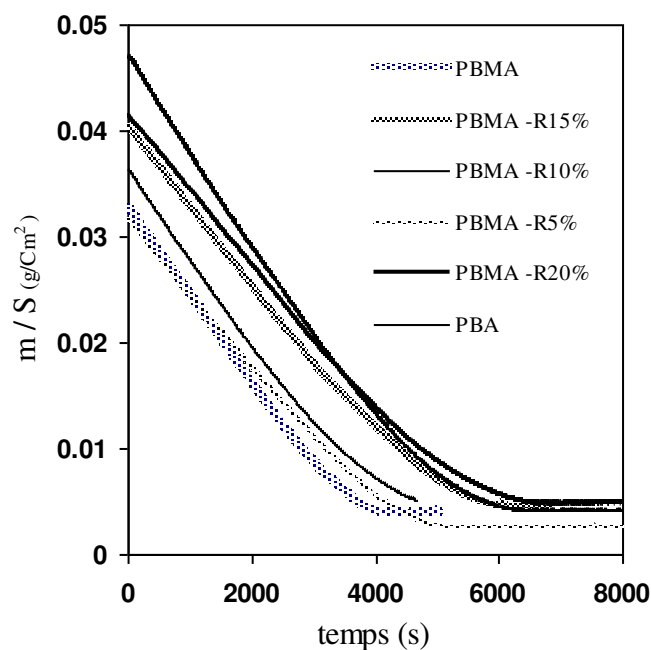
<b>IV Chapitre : Défauts lors de séchage des suspensions colloïdales.....</b>	<b>76</b>
<b>IV.1 Section 1.....</b>	<b>76</b>
IV.1.1 Cinétique de séchage de goutte sessile de suspension colloïdale .....	76
<b>IV.2 Section 2.....</b>	<b>79</b>
IV.2.1 Dynamique de déplacement du front de séchage .....	79
IV.2.2 Morphologie de goutte sessile après séchage .....	79
IV.2.2.1 Goutte sessile d'une suspension simple PBMA, PS, PBA.....	80
IV.2.2.2 Morphologie d'une goutte sessile de suspension complexe.....	82
IV.2.3 Les défauts lors de séchage de suspension colloïdale .....	84
<b>IV.3 Section 3 .....</b>	<b>86</b>
IV.3.1 Morphologie des craquelures. ....	86
IV.3.2 Craquelure dans les mélanges de nanoparticules dures et molles .....	90
IV.3.2.1 Effet de la composition du mélange sur la morphologie des craquelures	90
IV.3.3 Dépendance du paramètre de périodicité des craquelures sur la composition du mélange.....	92
IV.3.3.1 Délamination du film de suspension colloïdal .....	94
<b>IV.4 Section 4 .....</b>	<b>97</b>
IV.4.1 Effet de la température de séchage sur la morphologie de craquelure dans les mélanges de nanoparticules dures et molles.....	97
IV.4.1.1 Effet de la température de séchage sur la délamination .....	97
IV.4.1.2 Effet de la température de séchage sur la période des craquelures .....	100
IV.4.2 Rôle des contraintes dans le gel sur la morphologie des craquelures.....	103
IV.4.2.1 Dépendance de la période des craquelures de la contrainte dans le gel .	103
IV.4.2.2 Valeur limite de la période de craquelures .....	105
IV.4.2.3 Comparaison de la période de craquelure avec le modèle mécanique de Russel.....	106
IV.4.2.4 Délamination transverse des fibres après craquelures.....	108
IV.4.2.5 Evolution des craquelures .....	109
IV.4.2.6 Nouveau modèle de craquelures .....	110
IV.4.3 Effet de la contrainte sur la délamination radiale.....	112
IV.4.4 Plissement de la surface des films sans craquelures.....	112
<b>IV.5 Section 5 .....</b>	<b>114</b>
IV.5.1 Effet de la nature des polymères.....	114
IV.5.1.1 Effet de l'hétérogénéité sur la période de craquelures .....	114
IV.5.1.2 Effet de l'hétérogénéité sur la délamination .....	116
IV.5.1.3 Effet de la réticulation des particules et leur comportement mécanique sur la morphologie des craquelures .....	117
IV.5.1.4 Effet de la chimie de surface sur la morphologie des craquelures .....	119
IV.5.1.4.1 Effet du taux de séchage sur la morphologie du film.....	121
<b>IV.6 Conclusion .....</b>	<b>125</b>

## IV Chapitre : Défauts lors de séchage des suspensions colloïdales

### IV.1 Section 1

#### IV.1.1 Cinétique de séchage de goutte sessile de suspension colloïdale

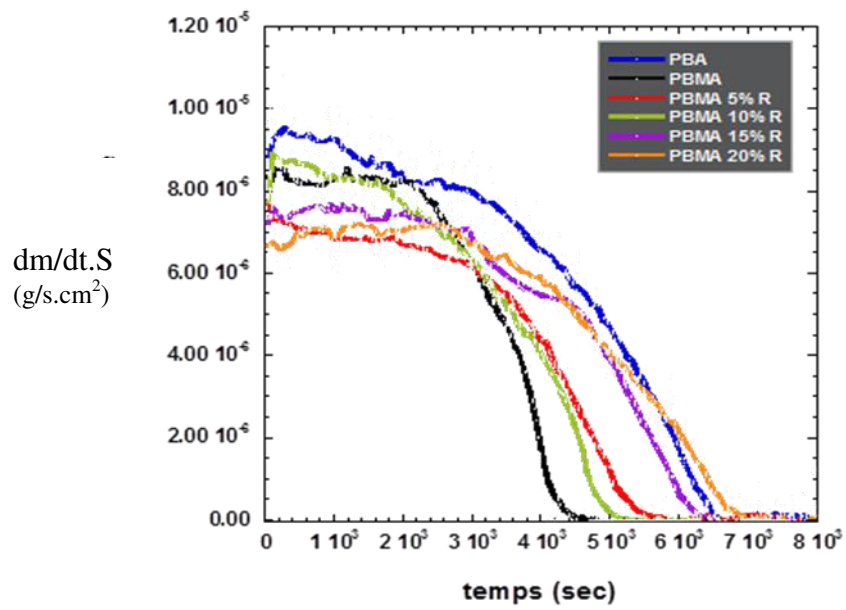
Pour mesurer l'évolution de la masse  $m(t)$  de la suspension durant le processus de séchage on utilise un dispositif constitué d'une balance Sartorius (précision 0.01 mg) reliée à un ordinateur pour enregistrer les mesures dans le temps. Nous avons déposé sur le substrat en verre des gouttes de suspensions de masse égale à environ 50 mg, à l'aide d'une pipette pasteur. La goutte s'étale durant le dépôt pour former une goutte circulaire de diamètre égal à environ 1.5 cm. La perte de masse au cours du séchage est mesurée à partir de l'étape de l'étalement complet de la goutte. La surface ( $S$ ) de la goutte est mesurée après séchage sur le film sec et utilisée pour calculer le taux de séchage  $m(t)/S$ . La vitesse de séchage est calculée comme la dérivée de  $m(t)/S$ . Dans la Figure IV- 1 nous présentons six séries de mesures de perte de masse normalisé par la surface de la goutte ( $m(t)/S$ ) en fonction du temps de séchage. La dérivée par rapport au temps de perte de masse donne le taux de séchage Figure IV-2.



**Figure IV- 1:** Cinétique de perte de masse pendant le séchage de suspensions PBA et PBMA réticulé à différent taux 0%, 5%, 10%, 15% et 20% en fonction de temps. La perte de masse est normalisée par la surface du film sec.

Dans la figure VI-2, nous observons deux périodes de séchage : une première étape où la perte de masse  $m(t)$  est linéaire avec le temps, suivie par une deuxième étape où  $m(t)$  tend vers une valeur constante. Ce résultat est conforme avec ce qui est décrit dans la littérature<sup>[66,67]</sup> qui montre que le séchage de suspension concentrée de latex est composé d'une première période à vitesse d'évaporation constante CRP (Constant Rate Period) et d'une période à vitesse d'évaporation décroissante FRP (Falling Rate Period). Ce comportement est observé pour toutes les suspensions étudiées ici, notamment les PBA, PBMA, PBMA réticulé (5%, 10%, 15% et 20%) et PS même si elles contiennent des polymères avec des températures de transition vitreuse très différentes ( $-49^{\circ}\text{C}$ ,  $28^{\circ}\text{C}$ ,  $45^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $55^{\circ}\text{C}$ , 65 et  $100^{\circ}\text{C}$  pour le PBA, PBMA, (PBMA réticulé 5%, 10%, 15%, 20%) et PS) respectivement.

Il nous semble important de savoir si la nature des particules affecte significativement ce processus de CRP et FRP. Sur la figure IV-2 qui représente la vitesse d'évaporation en fonction du temps, on observe que la première période de séchage est caractérisée par un taux d'évaporation constant et que sa durée dépend proportionnellement du volume initial de la suspension et fortement des conditions expérimentales (température, hygrométrie)<sup>[68]</sup>. La vitesse lors de cette période reste constante car les particules qui constituent la phase dispersée n'ont aucun rôle sur la vitesse d'évaporation et la suspension se comporte comme l'eau pure. Ensuite, la suspension continue de perdre de l'eau et la concentration des particules dans la suspension devient de plus en plus importante. Cette concentration élevée fait apparaître des ménisques eau/air et le début de formation d'un gel. Au cours de la deuxième période, la vitesse de séchage est décroissante au cours du temps, car les particules gênent l'évaporation. Au fur et à mesure du séchage, la suspension devient de plus en plus concentrée pour former finalement un gel. La diminution de la diffusion de l'eau à travers le gel induit la décroissance de la vitesse de séchage jusqu'à une consolidation complète du film, où la vitesse de séchage tombe à zéro. Toutefois il reste encore à relier la différence entre les courbes de vitesse de séchage et la physicochimie des particules. Cette partie nécessite plus de travail pour obtenir une conclusion fiable.

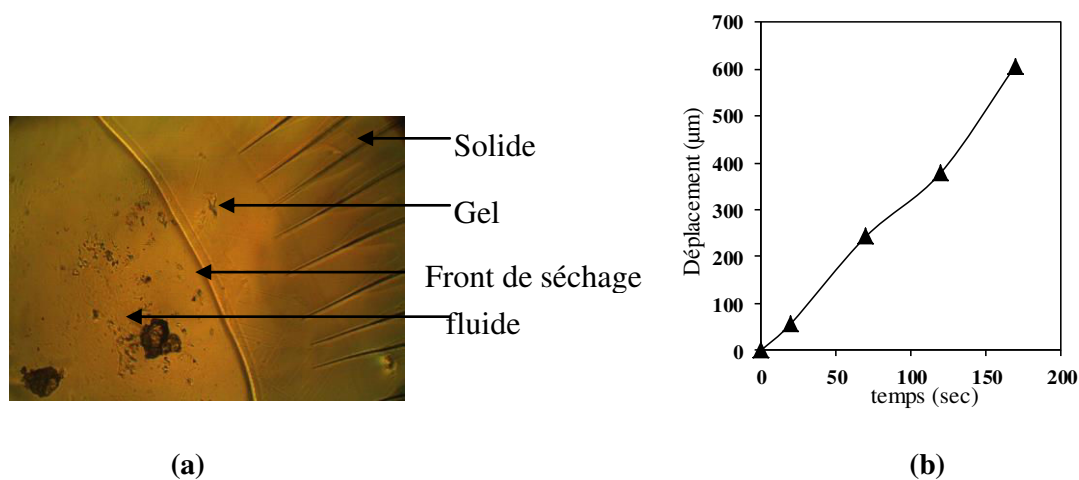


**Figure IV- 2 :** Vitesse de séchage de gouttes sessiles de suspensions colloïdales PBA et PBMA réticulé à différent taux 0%, 5%, 10%, 15% et 20% en fonction du temps. La vitesse est calculée en comme la dérivée première de la perte de masse.

## IV.2 Section 2.

### IV.2.1 Dynamique de déplacement du front de séchage

La Figure IV-3-a montre une image de goutte sessile durant le processus de séchage. On observe quatre zones distinctes : 1) zone fluide au centre de la goutte suivie 2) d'un front de séchage, puis 3) une zone de gel et finalement 4) le film sec. Dans le cas de particules dures le réseau de craquelures périodique apparaît dans la zone sèche. Le front de séchage commence sur les bords de la goutte et se déplacent au cours du temps vers le centre (Figure IV-3). Dans le cas de particules dures le front de séchage est suivi par la zone de gel et le front de craquelure. Le front de séchage partage la même origine avec le déplacement de la ligne triple, observée dans le cas de fluide simple ou de solution très diluée. Ce phénomène peut être décrit par le modèle de « goutte de café » (Deegan et al.)<sup>[69]</sup>. L'équipe de Witten a montré que le séchage dans une goutte sessile est plus rapide près du bord que près du centre. Ceci est dû au déséquilibre de la pression de vapeur d'eau qui est plus faible sur les bords.



**Figure IV- 3 :** (a) Image du front de séchage et du front de craquelures lors du séchage d'une goutte sessile de PBMA. (b) Cinétique de déplacement du front de séchage en fonction du temps.

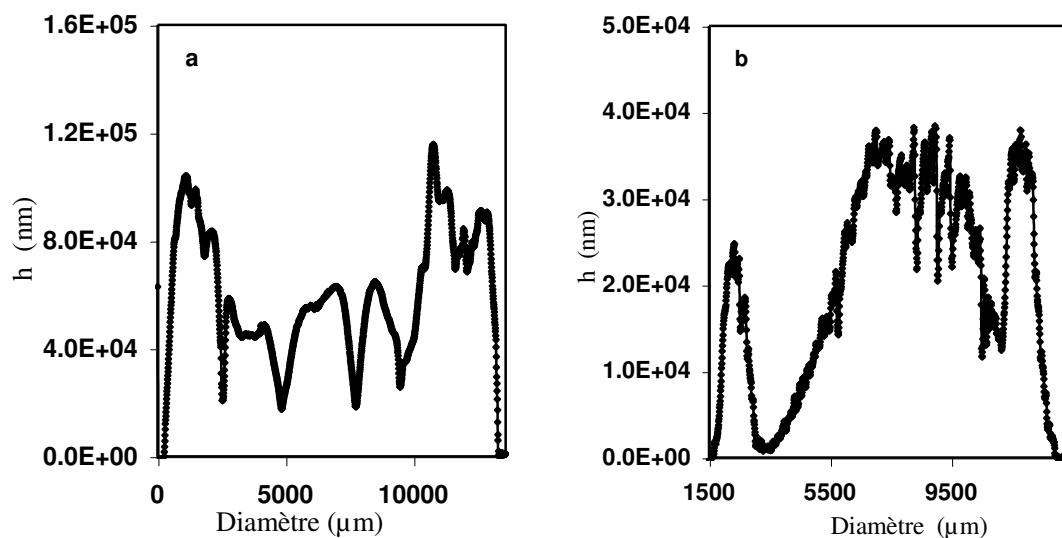
### IV.2.2 Morphologie de goutte sessile après séchage

Ici on s'intéresse à l'étude de la morphologie d'une goutte sessile de suspension colloïdale simple (polymère/eau) et complexe (mélange de suspensions) après séchage. On s'intéresse aussi à l'effet de la composition du mélange de suspension sur la morphologie du bord.



#### IV.2.2.1 Goutte sessile d'une suspension simple PBMA, PS, PBA

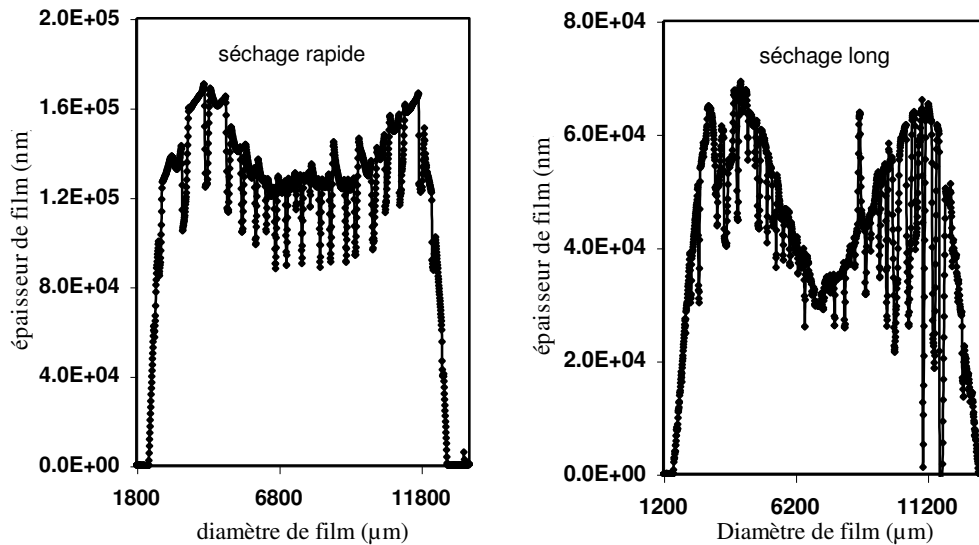
Dans un premier temps, on étudie le séchage d'une goutte de suspension simple contenant 10 % en masse de particules de PBMA (différent taux de réticulation), PS et PBA. Des gouttes sessiles de ces suspensions sont séchées sur un substrat solide de verre (lame microscopique) à 40°C. Les profils obtenus à la fin du séchage ont un bord plus épais que le centre pour toutes les gouttes étudiées (Figure IV- 4). La différence d'épaisseur entre le bord et le centre montre qu'il y a une migration de matière vers le bord pendant l'évaporation. Cela signifie que l'évaporation près du bord est plus rapide qu'au centre de la goutte. Nous notons que pour le PS et les PBMA-R10%, 15 % et 20%, on ne peut pas acquérir un profil de goutte, car les films se cassent sous forme de fibres qui délaminent radialement. Toutefois on reconnaît qu'elles forment également des bords plus épais on observant l'image d'une fibre par microscope.



**Figure IV- 4** : Profils d'épaisseur de films secs laissés par le séchage de gouttes sessiles de suspensions colloïdales : (a) PBMA. (b) PBA. Les films ont été séchés à 40°C.

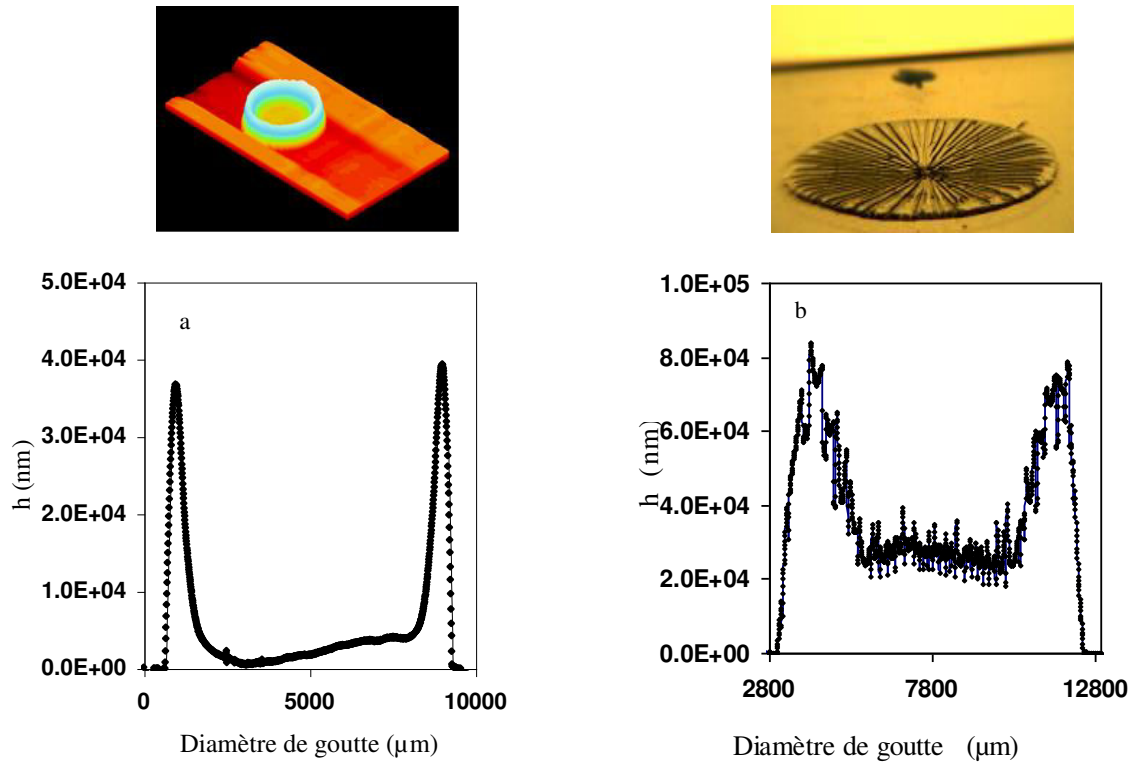
Le rapport de la hauteur du bord / la hauteur du centre ( $h_b/h_c$ ) dépend fortement du temps de séchage. En effet, plus le temps de séchage est long, plus le rapport  $h_b/h_c$  est grand (Figure IV- 5). La formation des bords est similaire au phénomène de « goutte de café » décrit par l'équipe de Witten (Deegan et al.)<sup>[69]</sup>. Il est dû à un déplacement des fluides vers les bords pendant l'évaporation du liquide. L'équipe de Witten a montré que le séchage près du bord est plus rapide que vers le centre. Cela induit le déplacement du solvant et des particules vers le bord par effet capillaire et le dépôt de la matière solide sur les bords. La quantité de matière

transportée du centre vers le bord est conditionnée par le temps que prend la suspension dans l'état fluide (faible viscosité), ceci se manifeste clairement dans l'augmentation du rapport  $h_b/h_c$  lorsque le temps de séchage augmente (Figure IV- 5). Le rapport  $h_b/h_c$  croît aussi avec l'augmentation de l'angle de contact comme l'a montré le profil de la goutte de PBMA séchée sur une surface non traitée et une surface traitée au PEI.



**Figure IV- 5 :** Profils d'épaisseur de films secs laissés par le séchage de gouttes sessiles de suspension colloïdales PBMA-R10% séchés à différents temps de séchage à 25°C, sur un substrat de verre non traité.

Toutefois, le séchage de suspensions polymère PBMA/eau génère un rapport  $h_b/h_c$  plus faible que celui observé dans les solutions polymères PBMA/toluène pour des temps de séchage similaires (Figure IV- 6). On en conclut que la quantité de matière qui se déplace vers le bord de goutte dans le séchage d'une solution de polymère est plus importante que dans le cas d'une goutte de suspension latex. Ceci est probablement dû à la différence entre les évolutions des viscosités de la suspension et de la solution durant le processus de séchage.

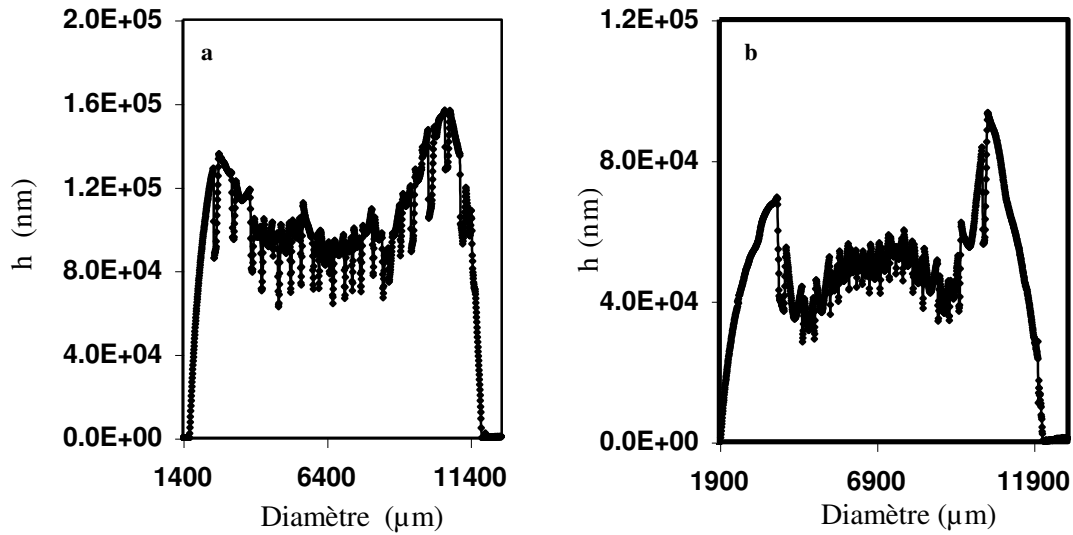


**Figure IV- 6** : Comparaison entre les profils d'épaisseur dans des films des gouttes de PBMA séchées à température ambiante : (a) Film de solution de polymère. (b) Film de suspension latex.

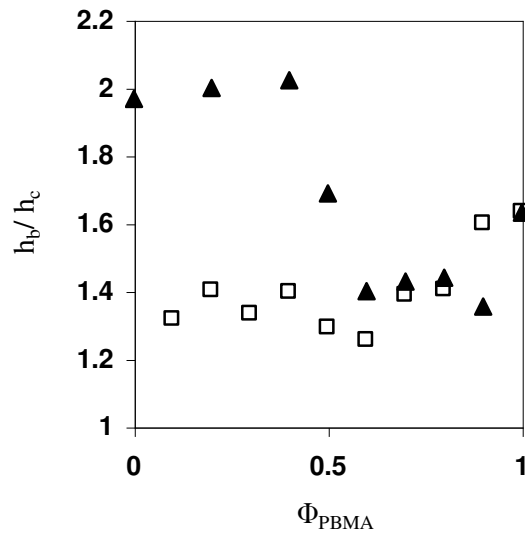
#### IV.2.2.2 Morphologie d'une goutte sessile de suspension complexe

Le profil d'une goutte sessile de mélange de suspension PBMA/PBMA-R10% avec des fractions massiques de PBMA ( $\Phi_{\text{PBMA}}$ ) dans le PBMA-R10% aboutit à un comportement similaire au cas de suspensions simples et cela pour toutes les fractions étudiées de 0 à 1 (Figure IV- 7 et Figure IV-8). On observe un bord plus épais que le centre de la goutte avec un rapport  $h_b/h_c$  presque constant. En revanche, nous avons remarqué que  $h_b/h_c$  dans le mélange PS/PBMA est constant pour une fraction  $\Phi_{\text{PBMA}}$  entre 0 et 0.4 puis diminue entre 0.4 et 0.6 pour atteindre la valeur  $h_b/h_c$  du PBMA pur (Figure IV- 8). Dans ce cas la forme du bord est contrôlée par le composant majoritaire du mélange. On passe de la situation où le bord est contrôlé par le PS lorsque celui-ci est majoritaire au cas inverse quand le PBMA devient majoritaire.

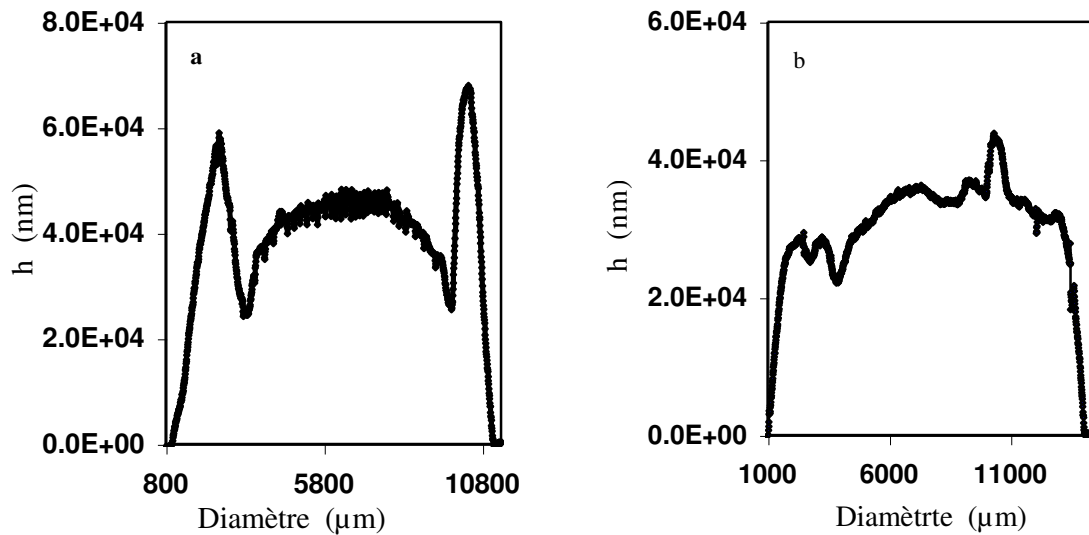
Nous avons aussi étudié la morphologie d'une goutte sessile d'un mélange de polymères PS/PBA avec  $\Phi_{\text{PBA}}$  entre 0 et 1 (Figure IV- 9). Ce mélange présente un comportement différent des deux systèmes précédents. Dans ce cas le bord de goutte disparaît à partir de  $\Phi_{\text{PBA}}$  de 0.37 de PBA dans le PS. Ce cas est très intéressant mais nécessite une étude profonde.



**Figure IV- 7 :** Profils d'épaisseur de films secs laissés par le séchage de gouttes sessiles de mélanges de suspensions colloïdales PBMA/PBMA-R10% et PBMA / PS : (a) Film 14% PBMA et 86%PBMA-R10%. (b) Film 50%PBMA et 50%PBMA-R10%. Les films ont été séchés à 40°C.



**Figure IV- 8 :** Rapport  $h_b/h_c$  (épaisseur du bord par rapport à l'épaisseur du centre) de films préparés par séchage de goutte sessile de suspension mélanges : (□) PBMA/PBMA-R10%. (▲) PBMA/PS, en fonction de la fraction de la fraction massique de particules molles  $\Phi_{PBMA}$ . Les films ont été séchés à 40°C.

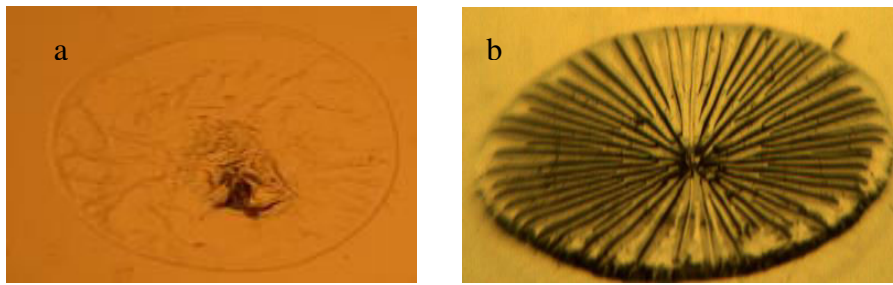


**Figure IV- 9 :** Profils d'épaisseur de films secs laissés par le séchage de gouttes sessiles de mélanges de suspensions colloïdales PS/PBA avec différentes fractions massiques de particules PBA ( $\Phi_{PBA}$ ).

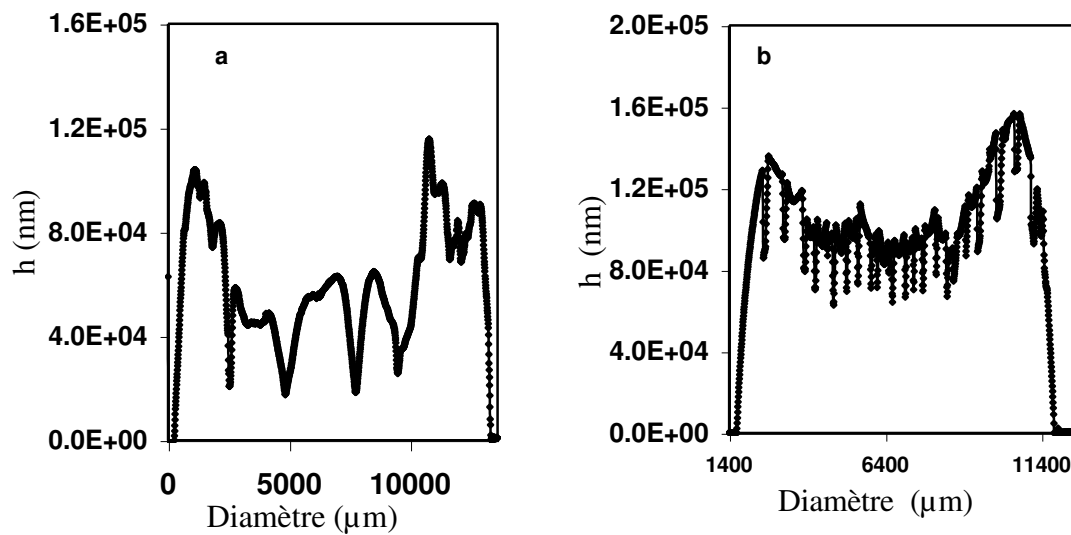
(a)  $\Phi_{PBA} = 0.3$ . (b)  $\Phi_{PBA} = 0.6$ . Les films ont été séchés à 40°C.

### IV.2.3 Les défauts lors de séchage de suspension colloïdale

Le séchage d'une goutte sessile de suspension colloïdale de particules molles, génère un film sans craquelures mais présente des plissements de surfaces comme c'est montré dans la Figure IV- 10-a (pour plus de détails voir section 4). Dans le cas de particules rigides, le film solide présente des craquelures radiales qui se propagent du bord vers le centre. Nous nous intéressons dans cette section à l'étude de la morphologie des films solides obtenus par séchage de goutte de suspension colloïdale simples et complexes (mélange des suspensions). Nous modifierons les propriétés rhéologiques des nanoparticules en variant la température ou par addition de particules molles à la suspension de particules dures. Par ailleurs, nous mettront en avant l'effet des propriétés de surface sur la morphologie des craquelures.



**Figure IV- 10** : Films secs laissés par le séchage de gouttes sessiles de suspensions colloïdales PBMA à différentes températures : (a) 40°C film sans craquelure présentant des plissements. (b) 25°C, film avec craquelures.

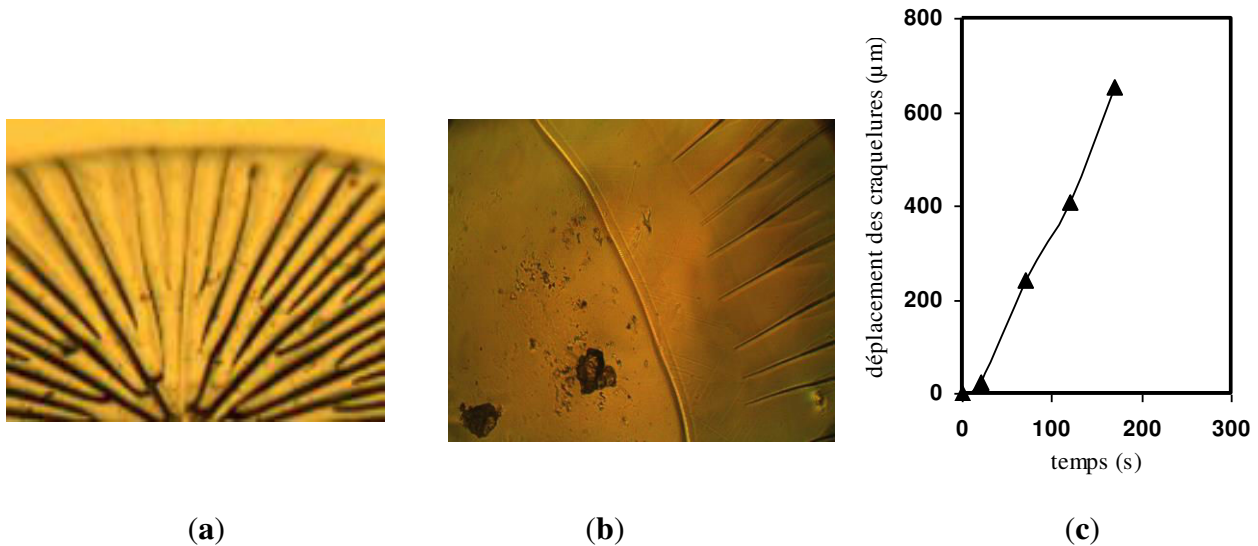


**Figure IV- 11** : Profil d'épaisseur des films secs laissés par le séchage de gouttes sessiles de suspensions colloïdales PBMA à différentes températures : (a) 40°C, film sans craquelure présentant des plissements. (b) 25 °C, film avec craquelures.

## IV.3 Section 3

### IV.3.1 Morphologie des craquelures.

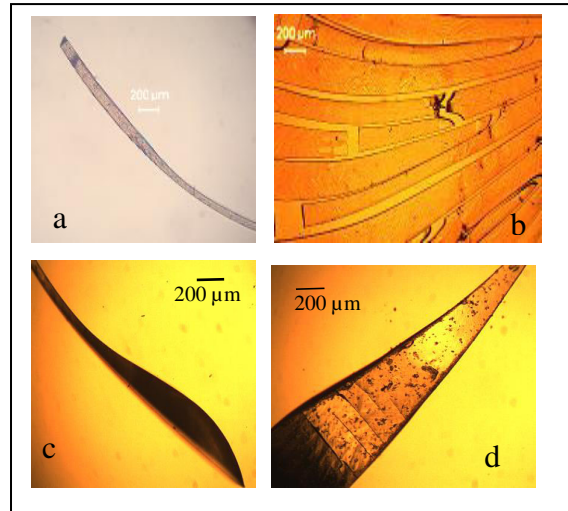
Le séchage d'une goutte sessile de suspension de particules dures génère des craquelures radiales qui se dirigent du bord vers le centre de la goutte (Figure IV- 12). Ces craquelures sont radialement périodiques avec une distance ( $\lambda$ ) entre deux craquelures voisines qui diminue lorsqu'on s'approche du centre de la goutte. La morphologie périodique des craquelures a été observée par plusieurs groupes pendant le séchage unidirectionnel entre deux lames (cellule capillaire). Dans ce cas le séchage unidirectionnel est imposé par les bords de la cellule et la direction de propagation des craquelures est imposée par le déplacement du front de séchage. Le séchage d'un film infini a été étudié par plusieurs groupes comme Pauchard et al <sup>[13]</sup>, sur la morphologie des craquelures polygonales. Dans ce cas, le séchage se fait par la surface du film, ce qui génère une propagation aléatoire des craquelures. Le cas de goutte sessile est semblable au cas de séchage unidirectionnel entre deux lames. Le séchage dans une goutte sessile se fait par déplacement de front de séchage du bord vers le centre, ce qui impose le déplacement du front de craquelure dans la même direction. Le suivi de la dynamique de la craquelure sur la goutte sessile montre que le front de craquelure apparaît sur la zone sèche du gel et suit de près le front de séchage. Comme il a été montré sur la cellule capillaire par Dufresne <sup>[15,70]</sup>, les forces capillaires génèrent des craquelures et contribuent à leur déplacement. Ces morphologies radiales montrent que les principales contraintes dans le gel sont transverses aux déplacements des craquelures, ce qui génère des craquelures unidirectionnelles. Dans la géométrie entre deux lames, le paramètre utilisé pour étudier ces craquelures est ( $\lambda/h$ ) où  $\lambda$  est la distance entre deux craquelures voisines et  $h$  est l'épaisseur du film. Par contre, dans notre cas, nous avons une variation de la largeur des fissures au long du rayon de la goutte. Dans la situation de goutte sessile, le déplacement du front de séchage est radiale, ce qui impose la propagation du front de séchage et des craquelures (Figure IV-12-c). Dans la zone entre front de séchage et front de craquelures, le gel développe des contraintes transverses à la direction radiale, ce qui génère des craquelures radialement périodique.



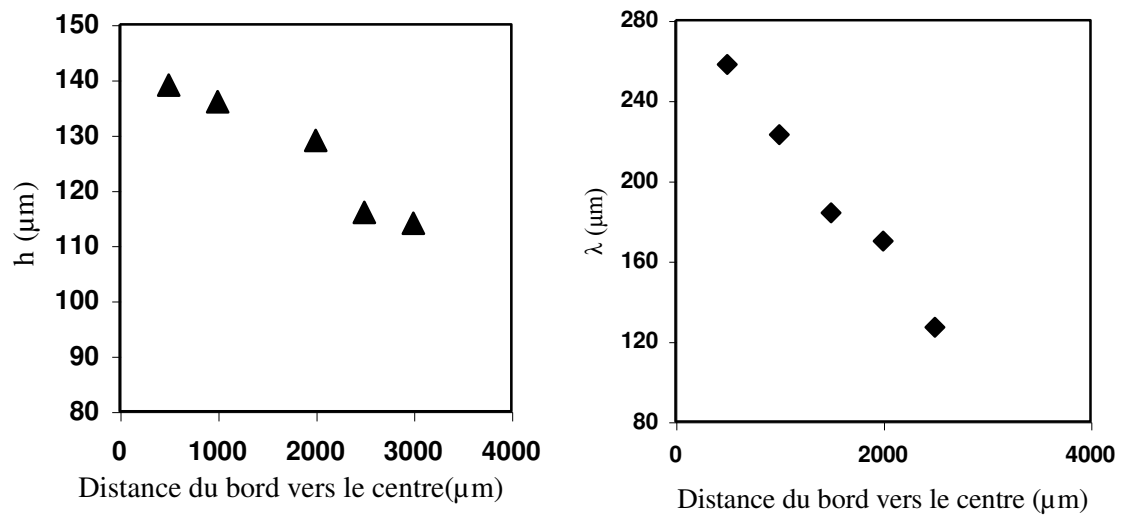
**Figure IV- 12 :** (a) Image globale de la goutte sessile fabriqué par séchage de goutte sessile de PBMA montrant la périodicité radiale de craquelures. (b) Image illustrant l'initiation des craquelures derrière le front de séchage. (c) Cinétique de déplacement de front craquelures pendant le séchage.

Dans la majorité des études de fissuration dans les suspensions, la période des craquelures  $\lambda$  est liée à l'épaisseur du film. Dans ces études, la période ( $\lambda$ ) est normalisée par l'épaisseur du film ( $h$ ) pour créer un paramètre adimensionnel. Le modèle mécanique de Russel prédit que  $\lambda/h$  est lié à la contrainte mécanique dans le gel. Le cas de goutte sessile est particulier, car  $\lambda$  n'est pas constante mais diminue radialement du bord vers le centre (Figure IV-13-a). Cette observation est la même quel que soit l'angle de contact de la goutte et quelque soit la composition de la suspension. D'autre part, on remarque que l'épaisseur du film diminue du bord vers le centre à cause du phénomène de goutte de café, que l'on a décrit dans la section 2. Nous constatons que  $\lambda$  augmente quasiment proportionnellement avec l'épaisseur  $h$  (Figure IV- 15-a), ce qui montre que  $\lambda/h$  est le paramètre qui contrôle les craquelures dans la morphologie de goutte sessile même en présence d'hétérogénéité locale dans l'épaisseur. Ce résultat montre également sans ambiguïté que la distance entre craquelures  $\lambda$  est proportionnelle à l'épaisseur locale du film. On conclue que même en présence de gradient dans l'épaisseur, le rapport  $\lambda/h$  est le paramètre clé pour décrire la morphologie des craquelures.

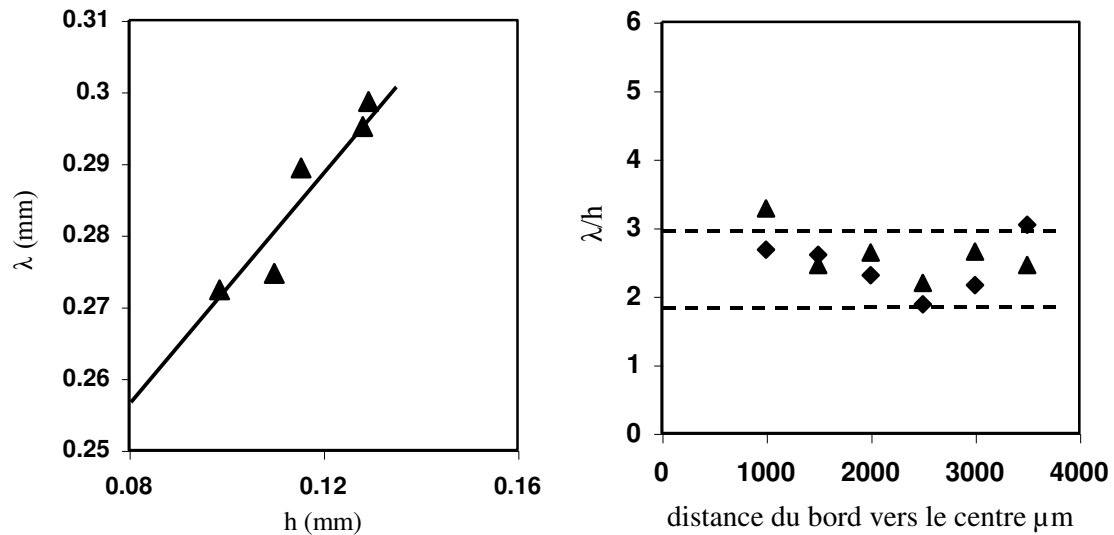




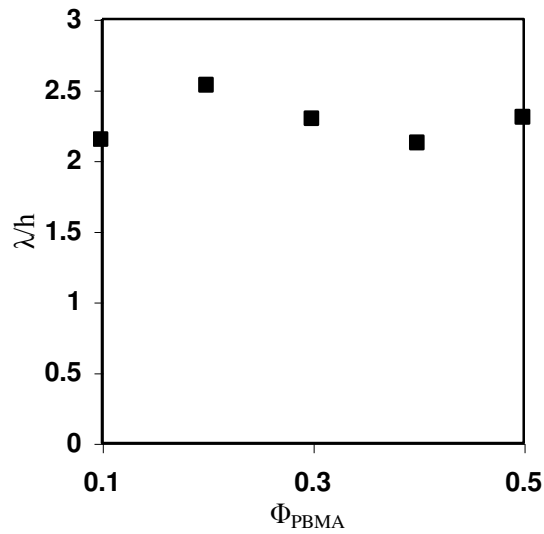
**Figure IV- 13 :** (a et c) Images de profile (coté épaisseur) montrant la variation de l'épaisseur de fibre  $h$  le long de la fibre. (b et d) Images par le haut (côté surface) montrant la variation de la largeur de fibre  $\lambda$ , le long de la fibre. Les fibres sont obtenu par séchage de goutte sessile de suspension colloïdale de PBMA-R5% à 25°C sur un substrat t de verre non traité (a et b) et traité (c et d). Les fibres sont le matériau entre deux craquelures.



**Figure IV- 14 :** Variation de la période  $\lambda$  (▲) et l'épaisseur  $h$  (◆) mesurée le long d'une fibre en fonction de la distance du bord de la goutte. Les fibres sont des morceaux de film obtenues par séchage de PBMA-R10%, à 40°C.



**Figure IV- 15 :** (a) Variation de  $\lambda$  en fonction de l'épaisseur ( $h$ ), pour des gouttes sessiles des mélanges PBMA/PBMA-R10% pour différentes  $\Phi_{\text{PBMA}}$ , séchées à 40°C. (b) Variation du rapport  $\lambda/h$  des fibres de PBMA-R10% séché à 40°C en fonction de la distance du bord de la goutte ( $\blacktriangle$ ) et ( $\blacklozenge$ ) résultent de deux fibres différentes).



**Figure IV- 16 :** Rapport  $\lambda/h$  pour des mélanges PBMA/PBMA-R 10%, en fonction de la fraction de PBMA,  $\Phi_{\text{PBMA}}$  séchés à 30°C.

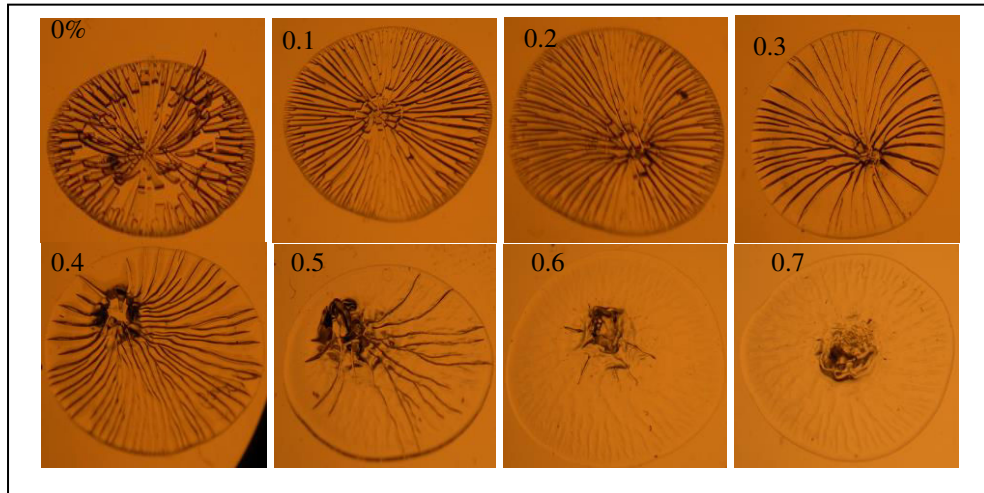
### IV.3.2 Craquelure dans les mélanges de nanoparticules dures et molles

Nous avons porté un intérêt à l'étude des morphologies de craquelures de films fabriqués par séchage de mélange de nanoparticules molles et dures afin de varier les contraintes mécaniques dans le gel colloïdale. Plusieurs mélanges ont été étudiés : (i) des mélanges contenant des particules PBMA et PBMA-R avec différents taux de réticulation 5%, 10%, 15% et 20% ; (ii) des mélanges de PBA et de PS ainsi que le PBMA et de PS. Les particules molles ont une  $T_g$  faible que la température de séchage, alors que les particules dures ont une  $T_g$  plus élevée que la température de séchage. Nous étudions l'influence des propriétés mécaniques des particules et la composition des mélanges sur les morphologies des craquelures. Les propriétés mécaniques des particules sont contrôlées par l'écart à la  $T_g$  des particules dure et molles.

#### IV.3.2.1 Effet de la composition du mélange sur la morphologie des craquelures

Dans un premier temps, nous étudions l'influence de la composition de la suspension (fraction massique de particules de PBMA  $\Phi_{\text{PBMA}}$ ) sur la morphologie des craquelures pour un mélange de PBMA/PBMA-R10%. Les échantillons sont préparés pour  $\Phi_{\text{PBMA}}$  comprises entre 0 et 1. Ensuite des gouttes d'environ 0.05g sont déposées sur un substrat de verre qui a été préalablement chauffé à la température désirée. Le séchage des gouttes a été réalisé à une température de 40°C, qui se trouve entre la température de transition vitreuse des particules réticulées PBMA-R10% (50°C) et non réticulées PBMA (28°C). La Figure IV- 17 illustre des images des films solides laissés par le séchage de gouttes de mélange PBMA/PBMA-R 10%. Pendant le séchage, on remarque l'apparition de craquelures radiales qui se dirigent du bord de la goutte vers le centre en suivant le front de séchage. La morphologie des craquelures dépend de la fraction de particules molles ( $\Phi_{\text{PBMA}}$ ). Pour  $\Phi_{\text{PBMA}} = 0$ , la goutte est craquelée en réseau périodique et la majorité des fibres est délaminiée (arrachements des fibres du substrat). Les craquelures persistent dans le film pour  $\Phi_{\text{PBMA}} < 0.5$ . Pour  $\Phi_{\text{PBMA}} > 0.5$ , où les particules molles sont majoritaires, on obtient un film continu sans craquelure. Par ailleurs, le nombre de craquelures délaminées diminue avec l'augmentation de  $\Phi_{\text{PBMA}}$  (détaillé dans la suite) pour aboutir à des craquelures collées sur le substrat. Ainsi, les craquelures restent radiales et périodiques pour  $\Phi_{\text{PBMA}}$  de (0 à 0.4) en particules non réticulées. Lorsque la composition du mélange est proche d'une figure symétrique  $\Phi_{\text{PBMA}} > 0.4$ , les craquelures perdent

progressivement leurs périodicités et  $\lambda/h$  montre une large dispersion. Lorsque les particules molles deviennent majoritaire ( $\Phi_{\text{PBMA}} > 0.5$ ), les craquelures disparaissent et on observe des craquelures localisées au centre du film (Figure IV- 18).



**Figure IV- 17 :** Images de films fabriqués par séchage de gouttes sessiles des mélanges PBMA/PBMA-R10% à 40°C pour différentes fractions de PBMA  $\Phi_{\text{PBMA}}$  de 0 à 0.7.

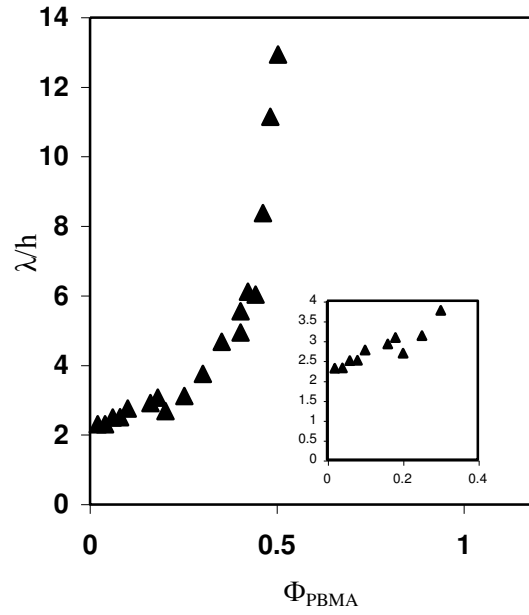


**Figure IV- 18 :** Images de film fabriqué par séchage de goutte sessile de mélange PBMA/PBMA-R10% pour une fraction de PBMA  $\Phi_{\text{PBMA}} = 0.52$  à 40°C. Les premières craquelures sont localisées au centre du film.

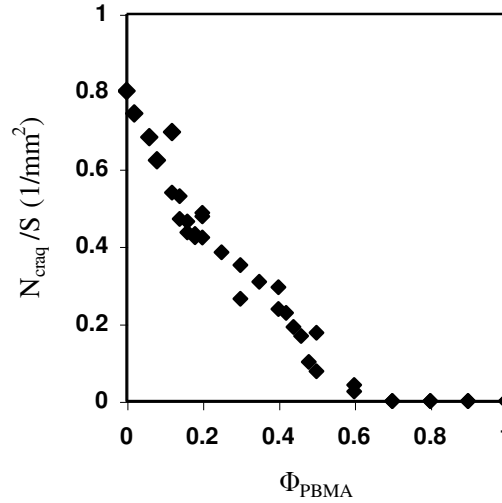
### IV.3.3 Dépendance du paramètre de périodicité des craquelures sur la composition du mélange.

Dans la Figure IV-19, on montre l'évolution de  $\lambda/h$  en fonction de la fraction en particules molles  $\Phi_{PBMA}$ . Lorsque la majorité des particules du nanomélange est constituée de particules dures ( $\Phi_{PBMA} < 0.1$ ),  $\lambda/h$  est de l'ordre de 2.2 et croît lentement avec l'augmentation de  $\Phi_{PBMA}$  pour  $\Phi_{PBMA} < 0.3$ . Ce résultat montre que la largeur d'un fragment entre deux craquelures ne peut descendre au-dessus de deux fois l'épaisseur du film même dans des particules vitreuses, où les contraintes stockées sont importantes. Ce résultat ne peut pas être décrit par le modèle de Russel et al. <sup>[37]</sup> qui prédit que  $\lambda/h$  peut diminuer au-dessus de 2 si la contrainte dans le film augmente (ce résultat sera discuté en détail). Par ailleurs, on observe une augmentation plus importante de  $\lambda/h$  pour  $\Phi_{PBMA} > 0.3$  qui diverge pour  $\Phi_{PBMA} \approx 0.5$  (

Figure IV- 19). Ce comportement nous démontre la présence d'une fraction massique critique  $\Phi_{PBMA}^{criti}$  environ égale à 0.54, où nous n'observons plus de craquelure. D'autre part, pour bien quantifier la disparition des craquelures nous avons tracé le nombre de craquelures  $N_{craq}$  normalisé par la surface de film  $S$  en fonction de  $\Phi_{PBMA}$  (Figure IV- 20). Le paramètre  $N_{craq}/S$  peut quantifier la transition dans la morphologie des craquelures même lorsque l'on perd la périodicité de la structure près de la transition film-craquelé/film sans défaut. Nous avons observé que  $N_{craq}/S$  diminue avec l'augmentation de  $\Phi_{PBMA}$  et converge vers 0 pour une fraction de particules molles critiques  $\Phi_{PBMA}^{criti} \approx 0.54$ . La fraction critique de disparition des craquelures  $\Phi_{PBMA}^{criti} \approx 0.54$  signifie la présence d'une transition dans les contraintes résiduelles dans le gel. Selon le modèle de Russel, la première craquelure apparaît lorsque les contraintes résiduelles dans le gel dépassent une contrainte critique  $\sigma_{crit}$  qui correspond à la condition où l'énergie dissipée est supérieure à l'énergie de surface générée par la création de deux nouvelles surfaces de part et d'autre de la craquelure. Lorsque  $\Phi_{PBMA}$  augmente, les contraintes dues aux forces capillaires sont dissipées par déformation des particules molles, ce qui induit l'augmentation progressive de  $\lambda/h$ . Ainsi pour  $\Phi_{PBMA}^{criti} \approx 0.54$ , les contraintes résiduelles dans le gel sont similaires à la contrainte critique de Russel  $\sigma_{crit}$  pour l'apparition de la première craquelure.



**Figure IV- 19 :** Variation du rapport  $\lambda/h$  pour des films de gouttes sessiles des mélanges PBMA/PBMA-R10% en fonction de  $\Phi_{PBMA}$ . Insert : zoom de la Figure IV- 19 pour  $\Phi_{PBMA} < 0.3$ . Les films sont obtenus par séchage à 40°C.



**Figure IV- 20 :** Evolution du nombre de craquelures normalisé par la surface ( $N_{craq}/S$ ) des gouttes de mélanges PBMA/PBMA-R10% séché à 40°C, en fonction de la fraction massique de particules de PBMA  $\Phi_{PBMA}$ .

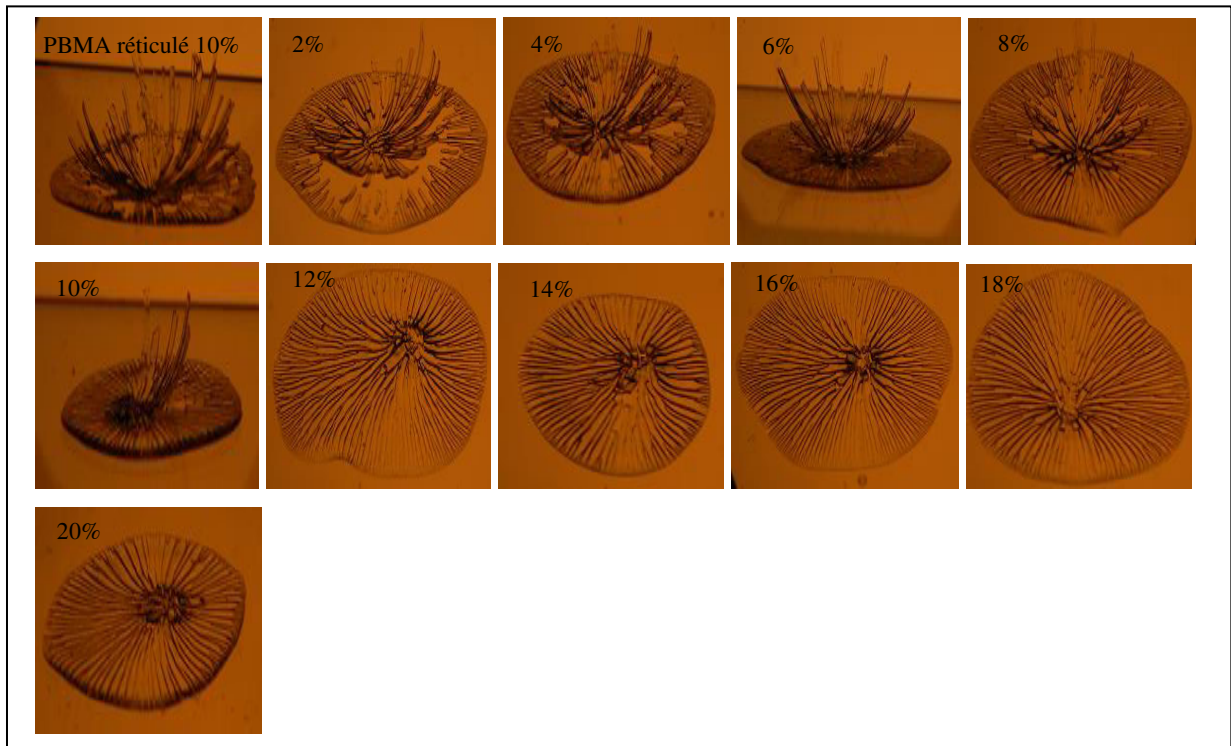
### IV.3.3.1 Délamination du film de suspension colloïdal

Le phénomène de délamination de film colloïdale lors de séchage a été étudié par plusieurs groupe Pauchard et al. Russel et al <sup>[71]</sup>. En particulier Russel et al <sup>[71]</sup> ont observé la délamination à la paroi de la cavité, pendant le séchage de suspension colloïdale dans une forme géométrique rectangulaire. Ils ont développé une théorie qui explique les critères d'énergie Griffith dans un film poroélastique de sphères hertziennes, et la délamination qui permet de relaxer les contraintes de tractions. On a vu précédemment dans le séchage de goutte sessile de mélange des particules de PBMA/PBMA-R10% séchée par évaporation à température constante 40°C, qu'un phénomène de délamination des craquelures a été observé. Dans une suspension de particules vitreuses  $\Phi_{\text{PBMA}} = 0$ , la majorité des fibres délaminent du substrat. On distingue deux directions de délamination : une délamination parallèle à la direction des craquelures (radiale) et une délamination transverse (Figure IV- 21). Dans un premier temps, on analyse la délamination radiale avant de discuter de la délamination transverse dans une section ultérieure. On observe que le nombre de fibres délaminées et leur courbures diminuent lorsqu'on augmente la fraction de particules molles  $\Phi_{\text{PBMA}}$ . Afin de quantifier la délamination, on suit la fraction de fibres délaminées  $\Phi_d$  (nombres de fibres délaminées /nombre de fibres totales).

Dans la Figure IV- 22, on montre que  $\Phi_d$  diminue avec l'ajout de particules molles  $\Phi_{\text{PBMA}}$  et atteint 0 à partir d'une valeur critique  $\Phi_{\text{PBMA}}^{\text{délami}} = 0.16$  (fraction massique critique de délamination). Au-delà de la fraction  $\Phi_{\text{PBMA}}^{\text{délami}} = 0.16$ , le film montre la morphologie de craquelures avec des fibres collées au substrat. Le film fabriqué par des particules vitreuses stocke des contraintes mécaniques dans le gel, ce qui génère des craquelures périodiques. Une partie des contraintes mécaniques est dissipée par la formation des craquelures et la création de surface supplémentaires sur ces bords. La partie des contraintes résiduelles dans le gel induit la délamination des fibres dans les directions radiales et transverses. L'ajout de particules molles induit une dissipation d'une partie des contraintes résiduelles par déformation des particules molles, ce qui réduit la courbure des fibres délaminées et leur nombre. Pour une fraction  $\Phi_{\text{PBMA}} = 0.16$ , la contrainte résiduelle après dissipation dans la craquelure décroît au-dessus d'un seuil critique pour la délamination. Toutefois, la contrainte critique pour la disparition des craquelures n'est atteint qu'après  $\Phi_{\text{PBMA}} = 0.54$  (figure IV-23). On peut écrire la contrainte dans le gel comme  $\sigma(\Phi_{\text{PBMA}}) = \sigma^{\text{cra}}(\Phi_{\text{PBMA}}) + \sigma^{\text{délami}}(\Phi_{\text{PBMA}})$ . La délamination disparaît lorsque  $\sigma^{\text{délami}}(\Phi_{\text{PBMA}}) < \sigma_{\text{crit}}^{\text{délami}}$  puis la craquelure disparaît lorsque

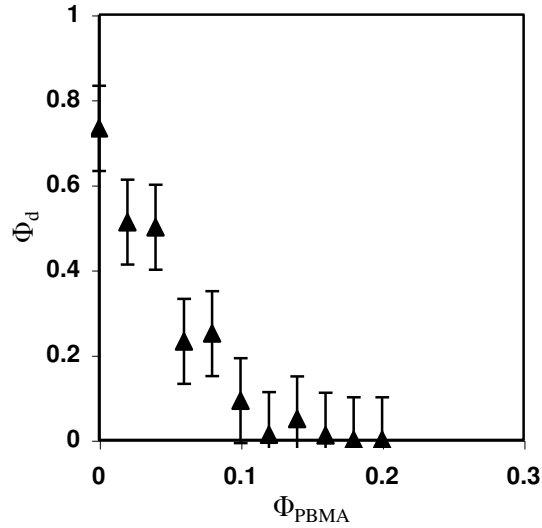


$\sigma^{\text{cra}}(\Phi_{\text{PBMA}}) < \sigma_{\text{crit}}^{\text{cra}}$ . A  $\Phi_{\text{PBMA}} = 0.16$ ,  $\sigma(\Phi_{\text{PBMA}}) = \sigma^{\text{cra}}(\Phi_{\text{PBMA}}) + \sigma_{\text{crit}}^{\text{délami}}$  et à  $\Phi_{\text{PBMA}} = 0.54$ ,  $\sigma(\Phi_{\text{PBMA}}) = \sigma_{\text{crit}}^{\text{cra}}$ . La fraction  $\Phi_{\text{PBMA}} = 0.16$  est proche du seuil critique d'apparition du premier amas de percolation dans une structure aléatoire  $\Phi_{\text{crit}}^{\text{percolation}} \approx 0.18$ . On peut donc avancer que dès l'apparition du premier amas de percolation de particules molles, les contraintes dans le gel peuvent relaxer par déformation de ces particules ce qui réduit la contrainte au-dessous d'un seuil critique où la délamination disparaît (Figure IV- 22).

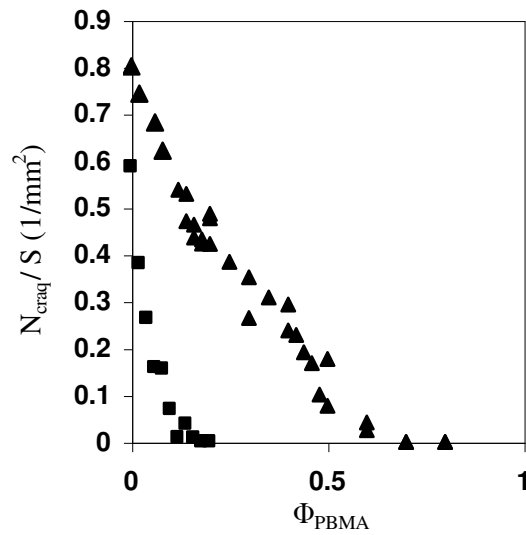


**Figure IV- 21 :** Images de films fabriqués par séchage de gouttes sessiles des mélanges PBMA/PBMA-R10% à 40°C pour différentes fractions de PBMA  $\Phi_{\text{PBMA}}$  de 0 à 0.2. Ces images montrent l'évolution de fibres délaminées.





**Figure IV- 22 :** Fraction de fibres délaminées  $\Phi_d$  dans des films fabriqués par séchage de gouttes sessiles de mélanges de PBMA/PBMA-R10% en fonction de  $\Phi_{PBMA}$ , séchage à 40°C.



**Figure IV- 23 :** Variation du nombre des craquelures ( $N_{craq}$ ) et la fraction de fibres délaminées en fonction de la fraction de PBMA  $\Phi_{PBMA}$  dans les mélanges PBMA/PBMA-R10%, à 40°C : (■) Nombre de craquelures délaminées par unité de surface. (▲) Nombre de craquelures totales par unité de surface.

## IV.4 Section 4

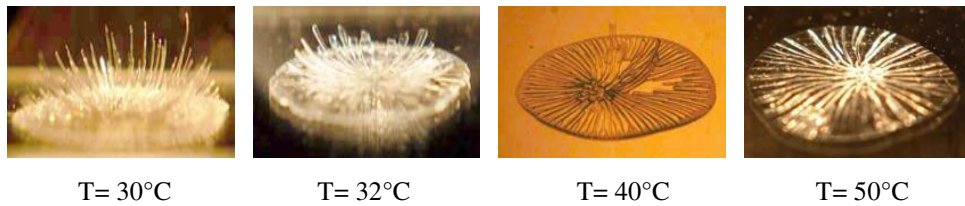
### IV.4.1 Effet de la température de séchage sur la morphologie de craquelure dans les mélanges de nanoparticules dures et molles

On a étudié l'effet des particules molles de PBMA sur la morphologie des craquelures dans le mélange PBMA/PBMA-R10% à 40°C. Pour approfondir notre compréhension de l'effet des contraintes mécaniques sur les craquelures, nous avons choisi de moduler ces contraintes en modifiant les modules (élastique et dissipation) des particules molles et dures, en variant la température du séchage autour des  $T_g$  des particules. Les gouttes sessiles des mélanges PBMA/PBMA-R10% ont été séchées à température contrôlée entre 18°C et 50°C. A la fin du séchage, on a obtenu trois morphologies des films : i) des films craquelés radialement sous forme de fibres qui délaminent du substrat ii) des films craquelés collés sur le substrat, et enfin iii) des films sans craquelure. Ces comportements dépendent de la composition du mélange ainsi que la température de séchage. Toutefois, les craquelures observées ici sont radialement périodiques et se dirigent du bord vers le centre pour toutes les températures de séchage. La distance entre les craquelures est plus grande près des bords et diminue près du centre. La fraction de fibres délaminées  $\Phi_d$  et  $\lambda/h$  dépendent à la fois de la température et de  $\Phi_{PBMA}$ .

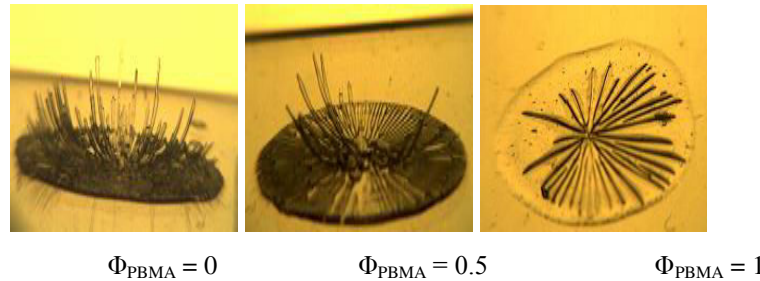
#### IV.4.1.1 Effet de la température de séchage sur la délamination

Les images de Figure IV- 24 illustrent l'effet de la température sur la délamination des fibres. En effet, elle montre que pour  $\Phi_{PBMA} = 0.1$ , le nombre de fibres délaminées et leurs courbures diminuent progressivement lorsqu'on augmente la température. La fraction de fibres délaminées  $\Phi_d$  diminue à la fois avec l'augmentation de la température de séchage et de  $\Phi_{PBMA}$  (figure IV-25). Dans le cas de suspension de particules dures de PBMA-R10% ( $\Phi_{PBMA} = 0$ ), la majorité des fibres délaminent ( $\Phi_d$  est proche de 1). Au-delà de 40 °C,  $\Phi_d$  diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à obtenir des films collés sur le substrat pour  $T > 45^\circ\text{C}$ . La Figure IV- 26 montre que  $\Phi_d$  s'annule pour une valeur critique de  $\Phi_{PBMA}^{\text{délami}}$  qui diminue avec l'augmentation de la température. En effet, lorsqu'on augmente la température de séchage, le module des particules molles PBMA diminue selon la loi de superposition temps-température, ce qui permet de diminuer les contraintes résiduelles du gel et ainsi réduire le taux de délamination. On peut ainsi définir la fraction massique critique de délamination  $\Phi_{PBMA}^{\text{délami}}$  pour chaque température de séchage. Dans la Figure IV- 27 on

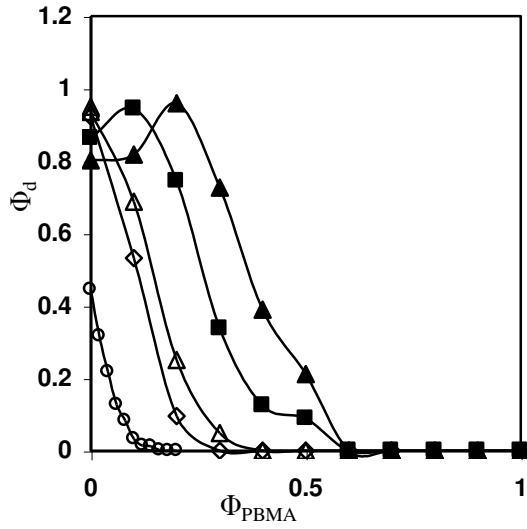
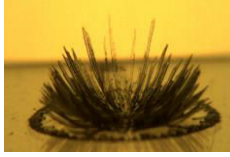
observe que  $\Phi_{\text{PBMA}}^{\text{délami}}$  diminue progressivement avec l'augmentation de la température pour s'annuler au-delà de 45°C. En effet, la température 45°C est dans la zone de transition vitreuse des particules PBMA-R10%. Au-delà de la  $T_g$  des particules PBMA-R10%, les contraintes résiduelles dues au module élastique des particules ne permettent pas la délamination des fibres, mais sont suffisants pour générer des craquelures. Il faut attendre des températures plus importantes pour que les craquelures disparaissent.



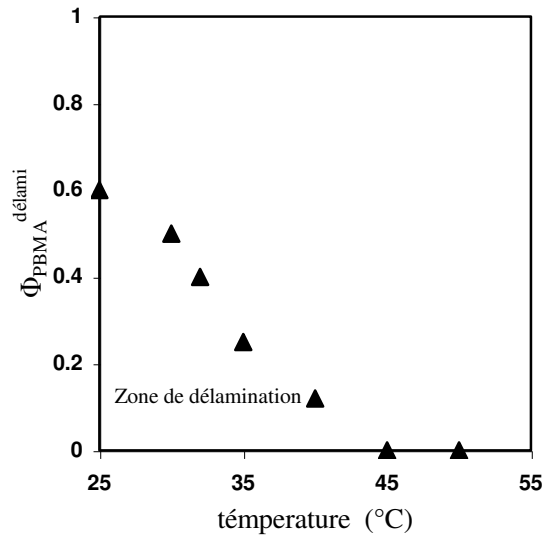
**Figure IV- 24 :** Images de films fabriqués par séchage de gouttes sessiles de mélanges de suspensions colloïdales de PBMA/PBMA-R10% pour une fraction massique de PBMA  $\Phi_{\text{PBMA}} = 0.1$  à différentes températures de 30, 32, 40 et 50°C. Les images montrent l'évolution des craquelures et de la délamination.



**Figure IV- 25 :** Images de films fabriqués par séchage de gouttes sessiles de mélanges de suspensions colloïdales de PBMA/PBMA-R10% séchées à 30°C, pour différentes fraction massique de PBMA  $\Phi_{\text{PBMA}}$  0, 0.5 et 1.



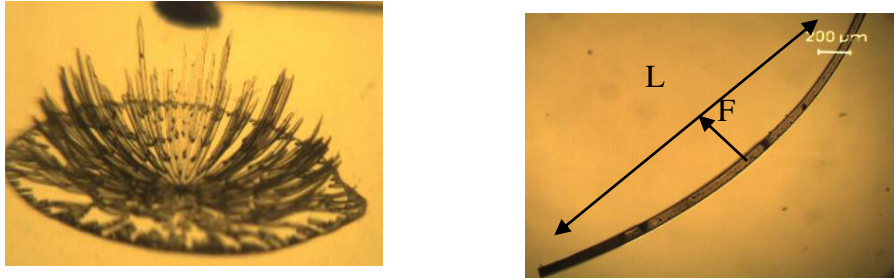
**Figure IV- 26 :** Fraction de fibres délaminiées  $\Phi_d$  de films fabriquées par séchage de gouttes sessiles de mélanges PBMA/PBMA-R10% en fonction de la fraction  $\Phi_{PBMA}$  à différentes températures: (▲)  $T=25^\circ\text{C}$ . (■)  $T=30^\circ\text{C}$ . (△)  $T=32^\circ\text{C}$ . (◇)  $T=35^\circ\text{C}$ . (○)  $T=40^\circ\text{C}$ .



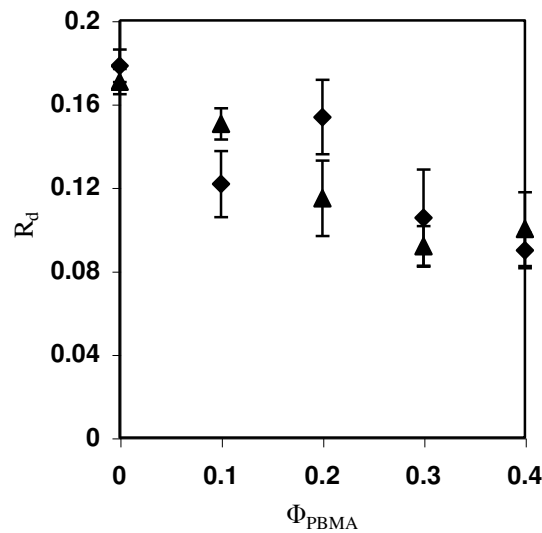
**Figure IV- 27 :** Evolution de la fraction critique de délamination  $\Phi_{PBMA}^{\text{delami}}$  dans les mélanges PBMA/PBMA-R10% en fonction de la température de séchage.

On peut aussi analyser l'évolution de la courbure des fibres délaminiées en fonction de la composition du mélange en utilisant le paramètre  $R_d = F/L$ , où  $L$  et  $F$  sont définis sur la Figure IV- 28. La courbure des fibres délaminiées diminue avec l'augmentation de  $\Phi_{PBMA}$ .

Ceci montre que la contrainte résiduelle dans le gel dissipée par l'augmentation des particules molles, ce qui réduit la courbure des fibres délaminiées et leur fraction (Figure IV- 29).



**Figure IV- 28 :** (a) Image de film fabriqué par séchage de goutte sessile de PBMA-R 10 % à 30°C montrant la délamination radiale et la courbure des fibres. (b) profil de côté d'une fibre. La légende F et L sont les grandeurs qu'on a utilisées pour quantifier la courbure.

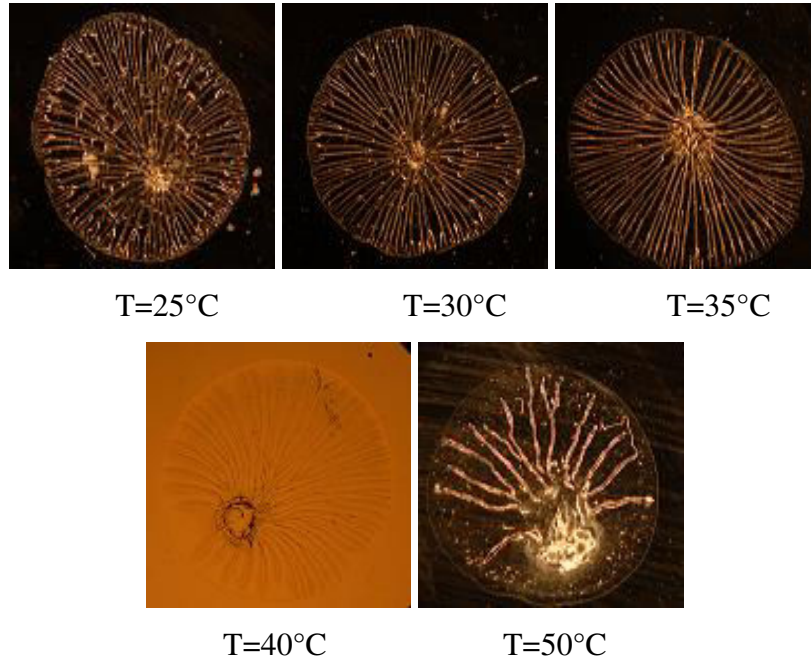


**Figure IV- 29 :** Variations de la courbure de délamination de fibre ( $R_d = F/L$ ) en fonction de la fraction massique de PBMA  $\Phi_{PBMA}$  pour des mélanges PBMA/PBMA-R10% séchés à : (◆) 25°C. (▲) 30°C. Les grandeurs F et L sont définies dans la figure IV-28.

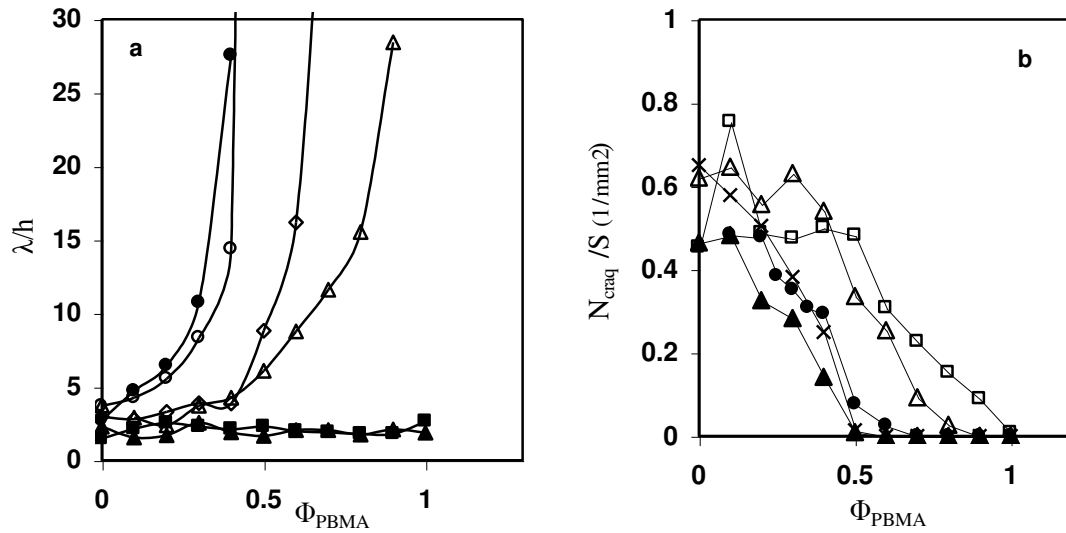
#### IV.4.1.2 Effet de la température de séchage sur la période des craquelures

Les images de la Figure IV- 30 illustrent l'effet de la température sur la morphologie des craquelures, où l'on observe la diminution du nombre de craquelures avec l'augmentation de la température. Les films présentent des craquelures pour toutes les valeurs de  $\Phi_{PBMA}$  lorsque la température est inférieure ou égale à la  $T_g$  de PBMA ( $T \leq 30^\circ\text{C}$ ). Pour  $T > T_g$  du PBMA, on observe une évolution de la période des craquelures  $\lambda$  avec l'augmentation de

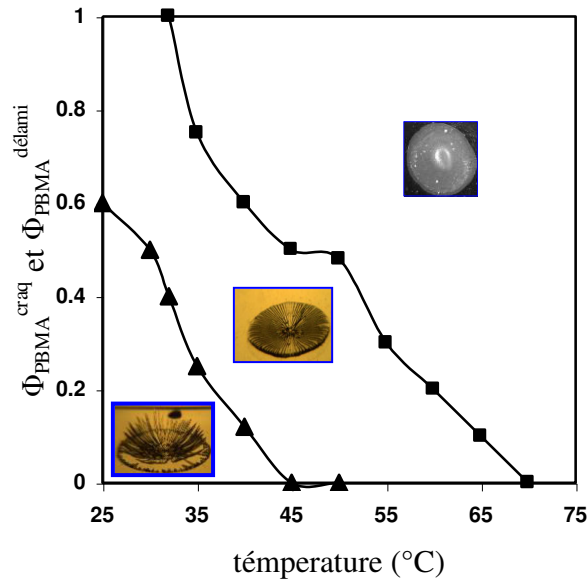
$\Phi_{\text{PBMA}}$  comme cela a été observé à 40°C. Dans la Figure IV- 31 on montre que l'évolution de  $\lambda/h$  en fonction de  $\Phi_{\text{PBMA}}$  présente deux comportements : Pour  $T < 30^\circ\text{C}$ ,  $\lambda/h$  est de l'ordre de 2-3 pour toutes les fractions de  $\Phi_{\text{PBMA}}$ . Pour  $T > 30^\circ\text{C}$ ,  $\lambda/h$  est de l'ordre de 2-3 pour  $\Phi_{\text{PBMA}} = 0$ , puis augmente progressivement avec l'augmentation de  $\Phi_{\text{PBMA}}$  pour les faibles valeurs de  $\Phi_{\text{PBMA}}$ , puis diverge à une fraction critique  $\Phi_{\text{PBMA}} = \Phi_{\text{PBMA}}^{\text{craq}}$ . Au-delà de  $\Phi_{\text{PBMA}}^{\text{craq}}$  les craquelures disparaissent. Le séchage pour des températures  $T$  proches de  $T_g$  du PBMA (28°C), les deux particules du mélange PBMA/PBMA-R10% sont vitreuses et par conséquent le mélange se comporte comme une suspension de particules dures avec  $\lambda/h = 2-3$ . Pour  $T > 32^\circ\text{C}$ , les particules PBMA sont molles alors que les particules PBMA-R10% sont vitreuses et par conséquent le mélange se comporte comme un composite dur/mou avec le module des particules molles qui diminue avec l'augmentation de la température selon la loi de superposition temps-température. L'augmentation de la fraction de particules molles réduit la contrainte résiduelle dans le gel par la déformation des particules molles et contribue à l'augmentation de  $\lambda/h$  lorsque  $\Phi_{\text{PBMA}}$  augmente. La fraction critique de la disparition des craquelures  $\Phi_{\text{PBMA}}^{\text{craq}}$  s'illustre mieux dans la représentation de la densité de craquelures ( $N_{\text{craq}}/S$ ). En effet  $N_{\text{craq}}/S$  diminue avec l'augmentation de  $\Phi_{\text{PBMA}}$  jusqu'à  $\Phi_{\text{PBMA}}^{\text{craq}}$  où  $N_{\text{craq}}$  s'annule (figure IV-31-b). On remarque que  $\Phi_{\text{PBMA}}^{\text{craq}}$  diminue rapidement avec l'augmentation de la température (Figure IV-32), puis présente un plateau à  $\Phi_{\text{PBMA}}^{\text{craq}} = 0.5$  entre 40°C et 50°C, puis diminue à nouveau jusqu'à 0 pour  $T = 70^\circ\text{C}$ . La morphologie des craquelures dans ces mélanges présente un diagramme avec trois zones distinctes : une zone où les films se fissurent et délaminent radialement; une zone intermédiaires où les films se fissurent mais ne délaminent pas et une zone où les films ne présentent ni fissures ni délamination (Figure IV-32).



**Figure IV- 30 :** Images de films fabriqués par séchage de gouttes sessiles de mélanges de suspensions colloïdales de PBMA/PBMA-R10% pour une fraction massique de PBMA  $\Phi_{\text{PBMA}} = 0.4$  à différentes températures de 25, 30, 35, 40 et 50°C. Les images illustrent l'évolution et la disparition des craquelures.



**Figure IV- 31 :** (a) : Variations du rapport  $\lambda/h$  en fonction de la fraction  $\Phi_{\text{PBMA}}$  dans les mélanges du PBMA/PBMA-R10% à : (▲) T=25°C. (■) T=30°C. (△) T=32°C. (◇) T=35°C. (○) T=45°C. (●) T=50°C. (b) L'évolution du nombre totale de fibres par unité de surface ( $N_{\text{craq}}/S$ ) de film de PBMA/PBMA-R10% en fonction de  $\Phi_{\text{PBMA}}$  à différentes températures de séchage. À (□) T=32°C. (△) T=35°C. (●) T=40°C. (x) T=45°C. (▲) T=50°C.



**Figure IV- 32** : La fraction critique de craquelures  $\Phi_{PBMA}^{craquelures}$ , et la fraction critique de délamination  $\Phi_{PBMA}^{délamination}$  du mélange PBMA/PBMA-10R% en fonction de la température de séchage, montrent les trois zones de morphologie : films craquelés et délamination, films craquelés et films non craquelés.

## IV.4.2 Rôle des contraintes dans le gel sur la morphologie des craquelures

### IV.4.2.1 Dépendance de la période des craquelures de la contrainte dans le gel

La description de la morphologie périodique des craquelures a fait l'objet de plusieurs études théoriques [37, 74,75]. Dans ces modèles, ce sont les forces capillaires qui causent l'initiation et le déplacement des craquelures. Parmi ces modèles, on peut citer le travail de C. Allain et al. [14] qui donne une prédiction de la période  $\lambda$  dans le cas de séchage dans une cellule capillaire. Ils sont partis du constat qu'une craquelure relaxe les contraintes localement, ce qui empêche l'initiation d'une autre craquelure dans son voisinage. La craquelure adjacente ne pourra apparaître qu'à une distance  $\lambda$  où les contraintes se sont cumulées. Routh et al. [75] ont décrit la période des craquelures par un modèle hydrodynamique. Ils ont proposé que les contraintes dans les craquelures relaxent par le transport du fluide vers les zones de faible pression et ont donc prédit que la distance d'écoulement définit  $\lambda$ . Le modèle de Russel et al. [37] a réussi à relier la morphologie des craquelures aux contraintes résiduelles dans le gel. Ils ont proposé que la première craquelure apparaît au-dessus d'un seuil critique de contrainte  $\sigma_{crit}$ . Ils ont aussi proposé que  $\lambda$  soit



toujours proportionnel à l'épaisseur des films  $h$  et que  $\lambda/h$  diminue avec l'augmentation de la contrainte  $\sigma$  selon l'équation:

$$\lambda/h = \text{Ln} [(1+\sigma_{\text{crit}}/\sigma) / (1-\sigma_{\text{crit}}/\sigma)]^{3/5} \dots\dots\dots \text{Equation IV- 1}$$

Nos résultats démontrent que les contraintes résiduelles dans le gel sont responsables des craquelures. Ces contraintes sont contrôlées dans ce travail à la fois par la fraction de particules molles et par la température. C'est la déformation des particules molles dans les mélanges qui permet de dissiper les contraintes. Augmenter la fraction de particules molles dans les mélanges  $\Phi_{\text{PBMA}}$  et/ou la température revient à diminuer la contrainte résiduelle  $\sigma$ . Il est difficile d'estimer la valeur de la contrainte  $\sigma$  dans le gel au moment de la craquelure. Pour évaluer l'effet de cette contrainte, on suppose que la dissipation se fait principalement par déformation des particules, ce qui suggère que  $\sigma$  est proportionnelle au module élastique du mélange après séchage ( $\sigma \sim \sigma_{\text{mélange}}$ ). Une analyse similaire a été proposée par Pauchard et al. [13] lors de l'étude de systèmes mélangés. On utilise la loi de mélange parfait pour estimer le module des mélanges solide à partir des modules de différentes particules dures  $G_d(T)$  et molles  $G_m(T)$  et la fraction de particules molles  $\Phi_{\text{PBMA}}$ . Les modules des polymères  $G_d(T)$  et  $G_m(T)$  sont estimés par des mesures rhéologiques sur les polymères solides [13].

$$\sigma_{\text{mélange}} / (1 - \nu) \rightarrow (1 - \Phi_{\text{PBMA}})^2 \cdot G_d / (1 - \nu_d) + 4 \Phi_{\text{PBMA}} (1 - \Phi_{\text{PBMA}}) / [(G_d / (1 - \nu_d))^{-1} + (G_m / (1 - \nu_m))^{-1}]^{-1} + \Phi_{\text{PBMA}}^2 \cdot G_m / (1 - \nu_m) \dots\dots\dots \text{Equation IV- 2}$$

Où  $\sigma_{\text{mélange}}$  est la contrainte de mélange,  $\Phi_{\text{PBMA}}$  est la fraction de particules molles,  $G_d$ ,  $G_m$  les modules élastiques de particules dures et molles à la température considérée et  $\nu_d$  et  $\nu_m$  sont les Poisson ratio des particules dure et molle respectivement. On considère que les Poissons ratio du PBMA et PBMA-R10% sont similaires.

T (°C)	PBMA $G_m$ (MPa)	PBMA-R10% $G_d$ (MPa)	Fraction critique de craquelures nanoparticules molles de PBMA $\Phi_{PBMA} = (1 - \Phi_{réti})$
32	326.70	1306	0.8
35	171.48		0.6
40	58.18		0.54
45	23.61		0.4
50	7.95		0.3

**Tableau IV- 1:** Les modèles élastiques de particules de PBMA et PBMA-R10% à différentes températures.

Comme on l'a montré ci-dessus  $\lambda/h$  augmente avec l'augmentation de  $\Phi_{PBMA}$  pour toutes les températures au-dessus de  $T_g$  des particules molles. Toutefois, cette tendance dépend fortement de la température et principalement de l'écart à  $T_g$  (Figure IV- 33-a). Lorsqu'on trace  $\lambda/h$  en fonction de  $\sigma_{mélange}$ , on trouve que toutes les courbes sont regroupées au sein d'une courbe maîtresse (Figure IV- 33-b). On trouve que  $\lambda/h$  est égal à 2-3 pour  $\sigma_{mélange}$  de l'ordre du GPa, ce qui correspond au module des particules vitreuses.  $\lambda/h$  diverge à la même valeur de  $\sigma_{mélange}$ ,  $\sigma_{mélange}^{crit} = 422$  MPa, pour toutes les températures étudiées, ce qui correspond à la contrainte critique pour l'apparition de la première craquelure. Ce résultat démontre sans ambiguïté :

- 1) la contrainte résiduelle dans le gel est la cause principale de la morphologie périodique des craquelures.
- 2) que  $\lambda/h$  est définie principalement par la contrainte résiduelle dans le gel.
- 3) l'existence d'une contrainte critique pour la première craquelure  $\sigma_{crit}$  comme il a été proposé par Russel et al.

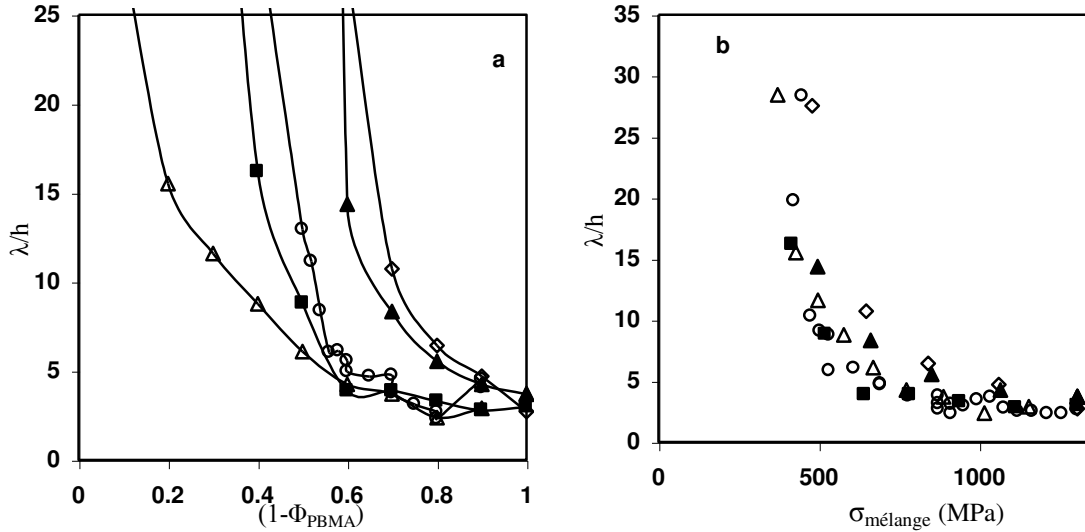
#### IV.4.2.2 Valeur limite de la période de craquelures

Nous avons observé que la période des craquelures ne peut pas descendre au-dessous d'une valeur minimale limite de  $\lambda/h = 2-3$  même dans les particules vitreuses. Pour voir si la valeur  $\lambda/h \approx 2-3$  est spécifique à ce mélange ou générale à tous les particules colloïdales vitreuses, nous avons préparé des particules de taille environ 50 nm de PBMA avec un taux de réticulation variable entre 10 % et 20 % ainsi que des particules de PS ( $T_g = 100$  °C). Toutes ces particules sont vitreuses à la température de séchage. On trouve  $\lambda/h \sim 2$  dans tous ces

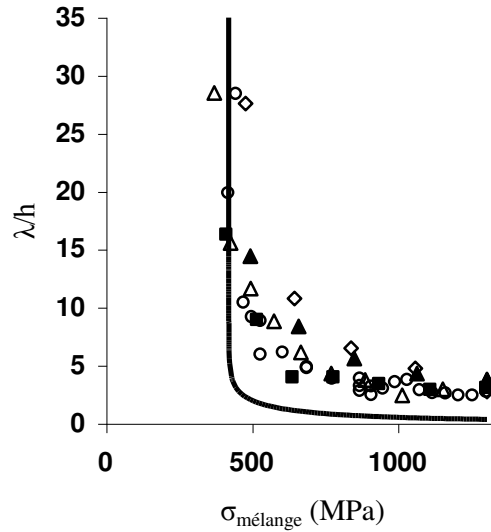
suspensions, ce qui prouve que la limite inférieure de  $\lambda/h \approx 2-3$  est générale aux colloïdes vitreux. Cette conclusion est confortée par l'expérience de séchage des particules plus dures comme la silice par de C. Allain, qui montre que  $\lambda/h \approx 2-3$  même dans une géométrie capillaire.

#### IV.4.2.3 Comparaison de la période de craquelure avec le modèle mécanique de Russel

Pour comparer ces résultats au modèle mécanique de Russel on doit trouver la valeur contrainte critique  $\sigma_{crit}$  du gel pour l'apparition de la première craquelure. On suppose que  $\sigma_{crit}$  dans le gel est proportionnel à  $\sigma_{mélange}^{crit}$  du mélange pour laquelle  $\lambda/h$  diverge  $\sigma_{crit} \sim \sigma_{mélange}^{crit} = 422 \text{ MPa}$ . Le modèle de Russel (Équation IV-1) décrit parfaitement la période des craquelures près de la zone critique ( $\sigma_{crit}$ ), mais se détache des résultats expérimentaux pour  $\sigma_{mélange} / \sigma_{mélange}^{crit} > 1.1$  (Figure IV- 34-a). Ce modèle prédit une période de craquelure qui continue à diminuer lorsque  $\sigma_{mélange}$  augmente. Ceci n'est pas le cas de nos résultats expérimentaux qui montrent que  $\lambda/h$  converge vers une valeur entre 2 et 3 même pour des particules vitreuses avec un module élastique de l'ordre du GPa. Bien que le modèle de Russel soit instructif, il peut décrire seulement la contrainte critique  $\sigma_{crit}$  et la période pour  $\sigma_{mélange} / \sigma_{mélange}^{crit} \approx 1$ , mais dévie fortement des résultats expérimentaux pour  $\sigma_{mélange} / \sigma_{mélange}^{crit} > 1$ . Ce résultat suggère deux cas de figure : (i) le modèle mécanique de Russel n'est pas applicable aux craquelures multiples ou (ii) la contrainte est dissipée dans le gel par un mode supplémentaire de relaxation qui agit dans le cas de craquelures multiples. Pour expliquer l'origine de la différence entre nos résultats et le modèle de Russel, il faut étudier la manière avec laquelle les craquelures s'ouvrent et évoluent dans le temps.



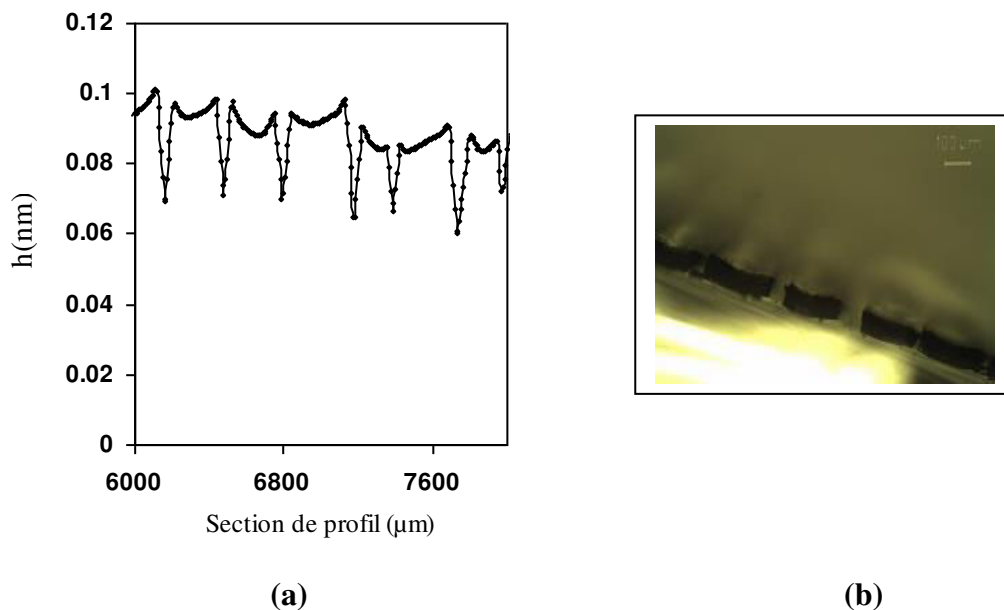
**Figure IV- 33 :** (a) Variations de  $\lambda/h$  en fonction de  $(1 - \Phi_{PBMA})$  dans les mélanges du PBMA/PBMA-R10% séchés à : ( $\Delta$ )  $T=32^\circ\text{C}$ . ( $\blacksquare$ )  $T=35^\circ\text{C}$ . ( $\circ$ )  $T=40^\circ\text{C}$ . ( $\blacktriangle$ )  $T=45^\circ\text{C}$ . ( $\diamond$ )  $T=50^\circ\text{C}$ . Les détails sur la courbe sont présentés dans la légende de la figure précédente. (b) Variations du rapport  $\lambda/h$  en fonction de la contrainte théorique  $\sigma_{\text{mélange}}$  dans le mélange.  $\sigma_{\text{mélange}}$  est calculée par l'équation du mélange parfait, en utilisant les fractions de particules molles dans les mélanges et le module élastique des deux polymères. On suppose dans cette analyse que la contrainte du gel est proportionnelle à  $\sigma_{\text{mélange}}$  du mélange sec.



**Figure IV- 34 :**  $\lambda/h$  pour des mélanges de PBMA/PBMA-R10% séchés à différentes températures de : ( $\Delta$ )  $T=32^\circ\text{C}$ . ( $\blacksquare$ )  $T=35^\circ\text{C}$ . ( $\circ$ )  $T=40^\circ\text{C}$ . ( $\blacktriangle$ )  $T=45^\circ\text{C}$ . ( $\diamond$ )  $T=50^\circ\text{C}$ , en fonction de la contrainte théorique de mélanges  $\sigma_{\text{mélange}}$ , comparé au modèle théorique de Russel (équation IV-1): (-).

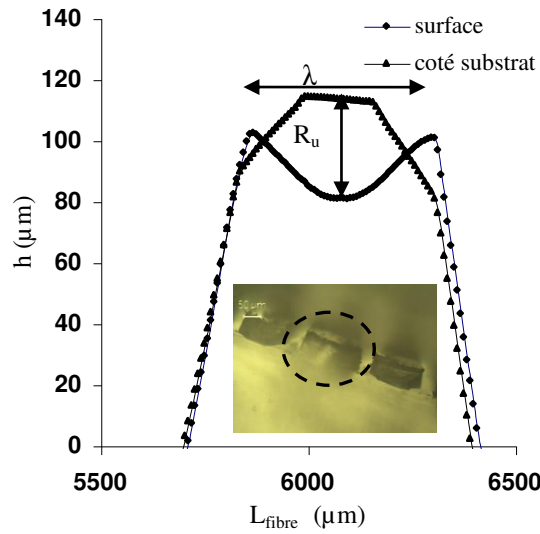
#### IV.4.2.4 Délamination transverse des fibres après craquelures

Une première différence majeure entre le modèle de Russel et l'expérience se trouve dans l'hypothèse sur la morphologie des craquelures. En effet le modèle de Russel prédit qu'après l'apparition de la craquelure, les morceaux restent collés au substrat et n'évoluent plus (Figure IV-38). Toute la contrainte élastique est dissipée sous forme d'énergie de surface. Ceci n'est pas le cas du séchage de suspension de particules dures. En effet, on observe par profilométrie, que la surface des fibres entre craquelures adjacentes est courbée vers la surface libre (Figure IV-35). Pour avoir plus de détail sur la morphologie des fibres nous avons mesuré les profils des fibres sur les deux surfaces (côté libre et côté substrat). Dans la Figure IV-36, on montre que ces deux surfaces sont courbées de manière convexe, ce qui démontre que la fibre s'est délaminiée après propagation de la craquelure. Ce mode de délamination est observé à la fois dans les fibres délaminées radialement et celles collées au substrat. Ceci montre que ce mode de délamination permet de dissiper une partie de la contrainte résiduelle après propagation de la fissure. Les contraintes qui restent seront dissipées soit par délaminations radiales soit à travers d'autres craquelures transverses, comme on le verra ultérieurement. Afin de cerner les paramètres qui contrôlent la délamination transverse, nous avons suivi le paramètre de courbure  $R_u$  qui est défini comme la profondeur du creux sur la surface (voir Figure IV-36).  $R_u/\lambda$  varie faiblement pour  $\Phi_{PBMA} \leq 0.2$  (Figure IV-37) puis augmente pour  $\Phi_{PBMA} > 0.2$ . On remarque que l'augmentation de  $R_u/\lambda$  à  $\Phi_{PBMA} > 0.2$  coïncide avec la disparition de la délamination radiale.

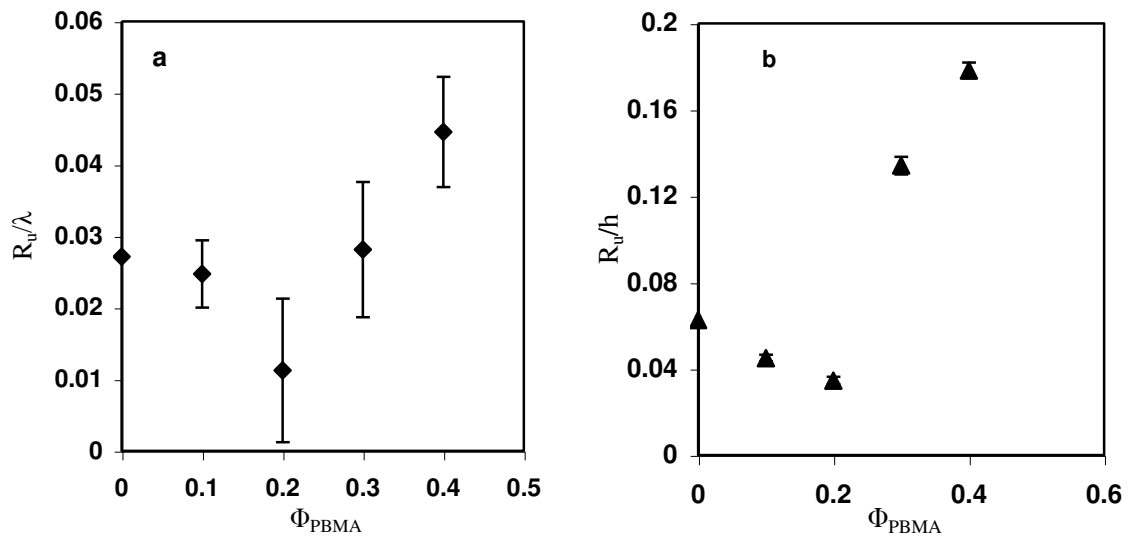


**Figure IV- 35 :** (a) Profil d'épaisseur de films fabriqué par séchage de goutte sessile de mélange PBMA/PBMA-R10% pour  $\Phi_{PBMA} = 0.2$  séché à 40°C. Le film ici est craquelé mais les fibres sont

collées au substrat. Le profil montre la courbure de la surface supérieure du film. **(b)** Image de film craquelé, prise du côté parallèle le long des fibres.



**Figure IV- 36** : Profils d'épaisseur d'une seule fibre fabriquée par séchage de goutte sessile de PBMA (voir Figure IV-36) : (◆) Côté surface libre et (▲) Côté substrat.

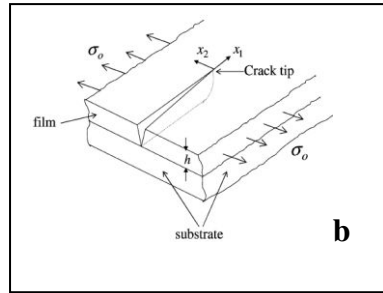


**Figure IV- 37** : Variations du paramètre de courbure  $R_u$  de la surface de fibres dans des mélanges de PBMA/PBMA-R10% séchés à 40°C en fonction  $\Phi_{PBMA}$ : **(a)**  $R_u$  est normalisé par la période de craquelures ( $R_u/\lambda$ ). **(b)**  $R_u$  est normalisé par l'épaisseur ( $R_u/h$ ).

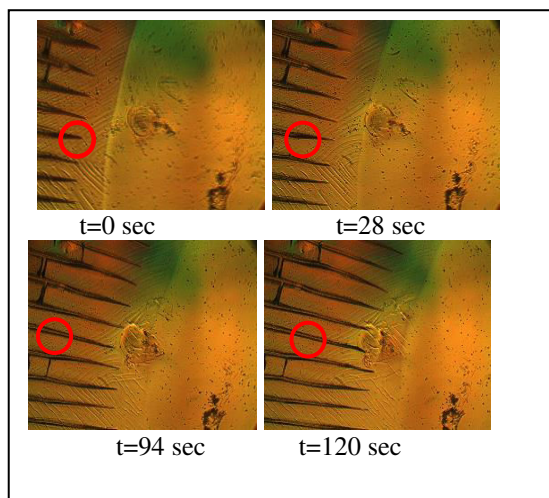
#### IV.4.2.5 Evolution des craquelures

Une autre différence majeure entre le modèle de Russel et l'expérience se trouve dans l'hypothèse de l'évolution des craquelures. En effet le modèle de Russel, prédit que les

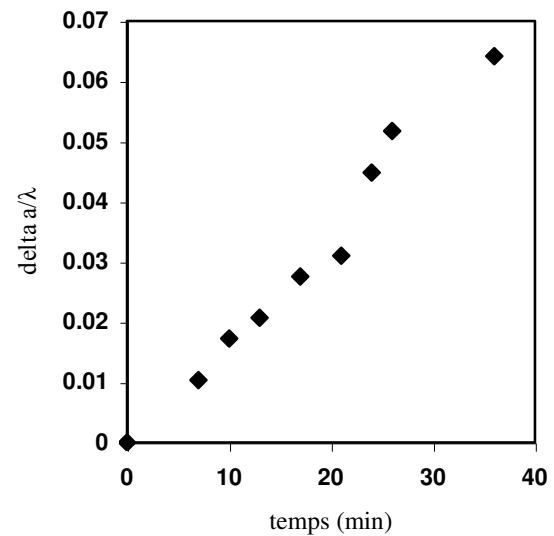
craquelures n'évoluent plus dans le sens transverse après leur ouverture (Figure IV-38). Nous avons observé que la délamination transverse se produit juste après l'ouverture des craquelures. Par la suite, l'ouverture de la craquelure s'élargit progressivement, sans créer de fissure intermédiaire (Figure IV-39-a). Sur la Figure IV-39-b on montre l'évolution de la largeur des craquelures en fonction du temps durant leur propagation. Ce résultat montre qu'après la propagation de la craquelure principale, le gel relaxe par deux processus : (i) délamination locale des deux côtés de la fibre, (ii) rétrécissement latéral des fibres.



**Figure IV- 38 :** Représentation schématisée d'une craquelure se propageant à travers un film selon le modèle de Russel 2005.



(a)



(b)

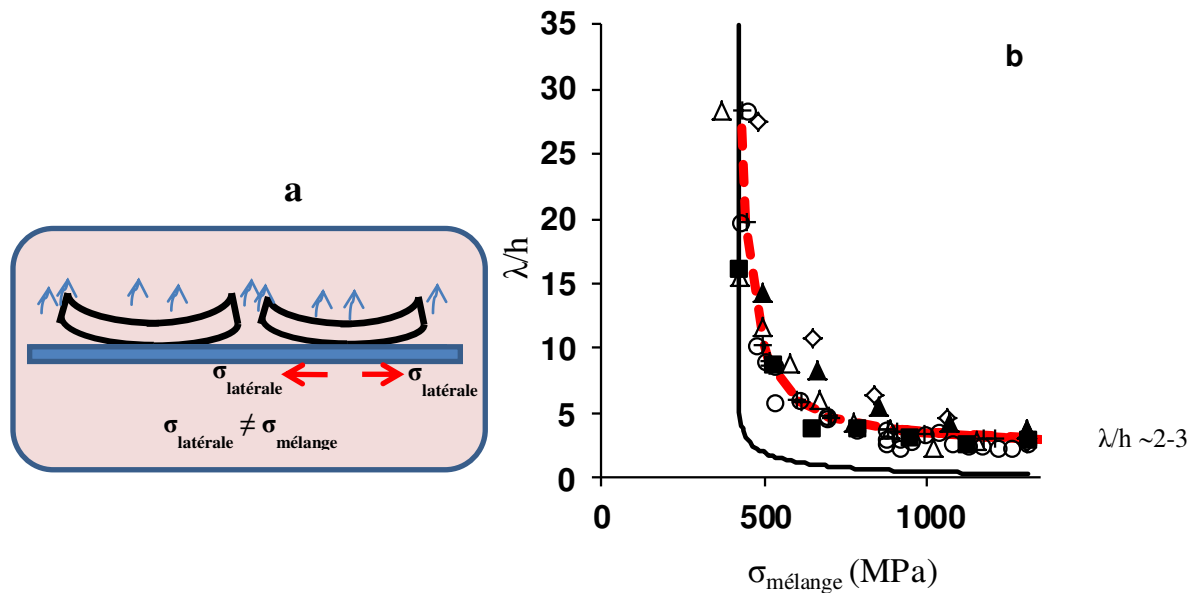
**Figure IV- 39: (a)** Succession d'images prises durant la propagation de craquelures dans une suspension de PBMA à 25°C. On observe l'ouverture progressive de la craquelure. **(b)** Evolution de la largeur d'une fissure après son apparition en fonction du temps. Le temps zéro est pris comme l'instant où le front de fissure traverse la zone de mesure.

#### IV.4.2.6 Nouveau modèle de craquelures

Pour développer un nouveau modèle, il faut d'abord souligner que c'est la contrainte latérale dans le gel qui causent les craquelures et non pas la contrainte du mélange. La

contrainte normale se transforme en contrainte latérale si le film est collé au substrat alors qu'elle s'annule si le film a la capacité de rétrécir latéralement sur le substrat. La contrainte  $\sigma$  dans l'équation de Russel (équation IV-1) devra être remplacée par  $\sigma_{\text{latérale}}$ . Avant l'apparition de la première craquelure, le film infini adhérent au substrat ne peut ni délaminer, ni rétrécir latéralement. La contrainte normale se transforme alors en contrainte latérale ( $\sigma_{\text{latérale}} \approx \sigma_{\text{mélange}}$ ), et par conséquent l'équation de Russel (équation IV-1) s'applique dans sa forme actuelle. Ceci explique pourquoi ce modèle, décrit la première craquelure et la contrainte critique. Par contre, les fibres de largeur  $\lambda = 2h$ , générées suite aux craquelures, peuvent rétrécir latéralement par séchage sur les deux faces en plus du séchage sur la surface libre. La fibre peut ainsi rétrécir latéralement sans stocker des contraintes mécaniques. Si on suppose que la contrainte latérale  $\sigma_{\text{latérale}}$  est modulée par la différence entre les taux de retrait verticale et latérale (surface libre et surfaces latérales), on peut déduire une estimation  $\sigma_{\text{latérale}} = \sigma_{\text{mélange}} (1-2h/\lambda)$ . Sur la Figure 40, on compare nos résultats expérimentaux au modèle de Russel en utilisant la  $\sigma_{\text{latérale}} = \sigma_{\text{mélange}} (1-2h/\lambda)$ . Cette figure montre que la morphologie des craquelures peut être décrite parfaitement par le modèle de Russel avec une contrainte latérale dépendante de la période  $\lambda/h$ .

$$\sigma_{\text{latérale}} / \sigma_{\text{crit}} = 1/[ (1-2h/\lambda) \cdot (\tanh(\lambda/2h)) ]^{3/5} \dots \text{Equation IV- 3}$$

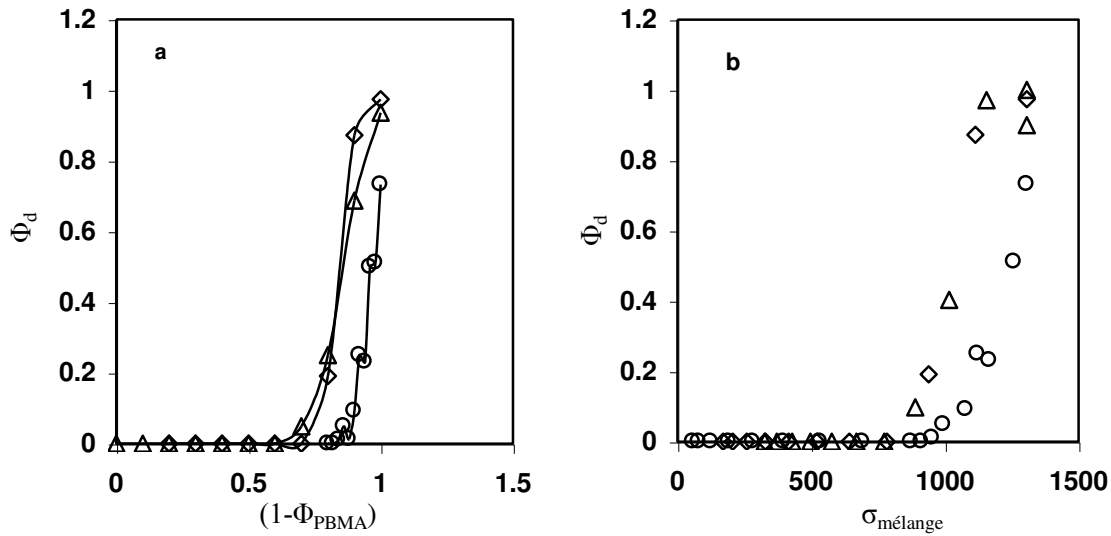


**Figure IV- 40 :** (a) Schéma illustrant l'ouverture des fissures, le décollement des fibres du substrat et leur rétrécissement latéral durant le séchage. (b) Evolution du rapport  $\lambda/h$  pour des mélanges de PBMA/PBMA-R10% à différentes températures de séchage : ( $\Delta$ )  $T=32^\circ\text{C}$ . ( $\blacksquare$ )  $T=35^\circ\text{C}$ . ( $\circ$ )  $T=40^\circ\text{C}$ . ( $\blacktriangle$ )  $T=45^\circ\text{C}$ . ( $\diamond$ )  $T=50^\circ\text{C}$ , en fonction de la contrainte du mélange  $\sigma_{\text{mélange}}$ . La courbe de  $\lambda/h$  vs.  $\sigma_{\text{mélange}}$  est comparée avec le modèle de Russel (équation IV- 2) (-) et au modèle de Russel modifié (équation IV-3) (---).



### IV.4.3 Effet de la contrainte sur la délamination radiale

Lorsque l'on trace la fraction de fibres délaminées  $\Phi_d$  en fonction de la contrainte du mélange  $\sigma_{\text{mélange}}$  pour différentes températures, on ne trouve pas de courbe maîtresse comme on l'a observé pour  $\lambda/h$ . Ceci implique que la contrainte dans le film n'est pas le seul moteur de la délamination radiale. Cette délamination peut être affectée par l'interaction surfacique entre les particules et par le gradient d'eau dans le film, qui peut varier selon la fraction de particules molles et la température.

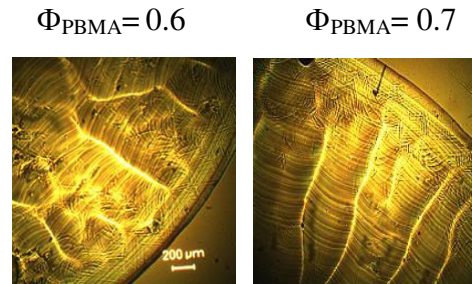


**Figure IV- 41** : Fraction de fibres délaminées  $\Phi_d$  dans des films fabriqués par séchage de gouttes sessiles de mélanges PBMA/PBMA-R10% à : ( $\Delta$ )  $T=32^\circ\text{C}$ . ( $\Diamond$ )  $T=35^\circ\text{C}$ . ( $\circ$ )  $T= 40^\circ\text{C}$ .  $\Phi_d$  est présenté en fonction de :  $(1-\Phi_{\text{PBMA}})$  (a) et de  $\sigma_{\text{mélange}}$  (b).

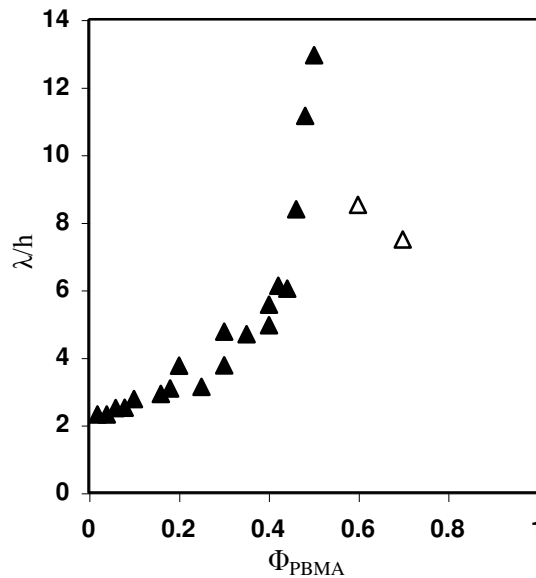
### IV.4.4 Plissement de la surface des films sans craquelures

Nous avons montré le séchage suspension complexe PBMA/PBMA-R10%, donne des films sans craquelure au-delà de  $\Phi_{\text{PBMA}} > 0.54$ . En effet, les profils d'épaisseur des films sans fissure pour  $\Phi_{\text{PBMA}} > 0.54$  présentent des plissements de surface à l'échelle macroscopique. Nous avons étudié l'évolution de ces plissements, en fonction de  $\Phi_{\text{PBMA}}$ , dans le mélange à  $40^\circ\text{C}$ . La Figure IV- 42 illustre des images des films sans craquelures, portant des traces superficielles de ces craquelures. On remarque que ces plissements sont plus au moins corrélés avec une distance caractéristique  $\lambda_{\text{plissement}}$  (Figure IV- 42). Ces plis de surface nous rappellent la forme du réseau de craquelures pour  $\Phi_{\text{PBMA}} \approx 0.5$  avec une valeur  $\lambda_{\text{plissement}}/h$  similaire à celle obtenue pour  $\lambda/h$  à  $\Phi_{\text{PBMA}} \approx 0.5$ . Cela suggère que les plissements ont la

même origine que les craquelures. Les plissements de surface lors du séchage de suspensions colloïdales peuvent avoir plusieurs origines : les instabilités hydrodynamiques (Bénard, Marangoni) <sup>[72]</sup> ou mécaniques. <sup>[13,77]</sup>. En effet, Pauchard et al. ont montré que le séchage de suspensions colloïdales peut générer des contraintes mécaniques qui peuvent induire le flambage et les plissements dans les gouttes sessiles. Le fait que  $\lambda_{\text{plissement}}/h$  est similaire à celle obtenue pour  $\lambda/h$  à  $\Phi_{\text{PBMA}} \approx 0.5$ , suggère que l'origine du plissement de ces films est mécanique comme c'est le cas des craquelures. Au-delà de  $\Phi_{\text{PBMA}} \approx 0.5$ , les contraintes résiduelles dans le film décroissent au-dessous du seuil critique de craquelure mais continuent à générer des plis de surface.



**Figure IV- 42** : Vue microscopique des films fabriqués par séchage de gouttes sessiles de mélange PBMA/PBMA-R10% pour  $\Phi_{\text{PBMA}} = 0.6$  et  $0.7$  à  $40^\circ\text{C}$ . Les images montrent les plissements de surface des films non craquelés.



**Figure IV- 43** :  $\lambda/h$  des craquelures dans des films fissurés (▲) et  $\lambda_{\text{plissement}}/h$  des plissements (△) des films non craquelés en fonction de  $\Phi_{\text{PBMA}}$  dans des films fabriqués par séchage de mélanges PBMA/PBMA-R-10 à  $40^\circ\text{C}$ .

## IV.5 Section 5

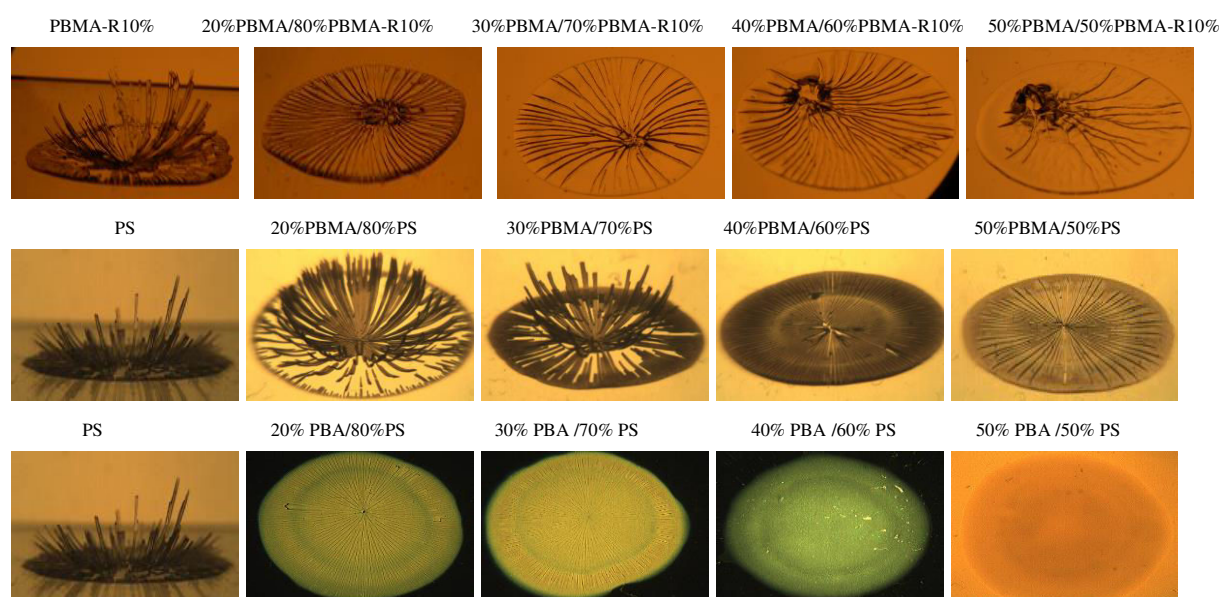
### IV.5.1 Effet de la nature des polymères

#### IV.5.1.1 Effet de l'hétérogénéité sur la période de craquelures

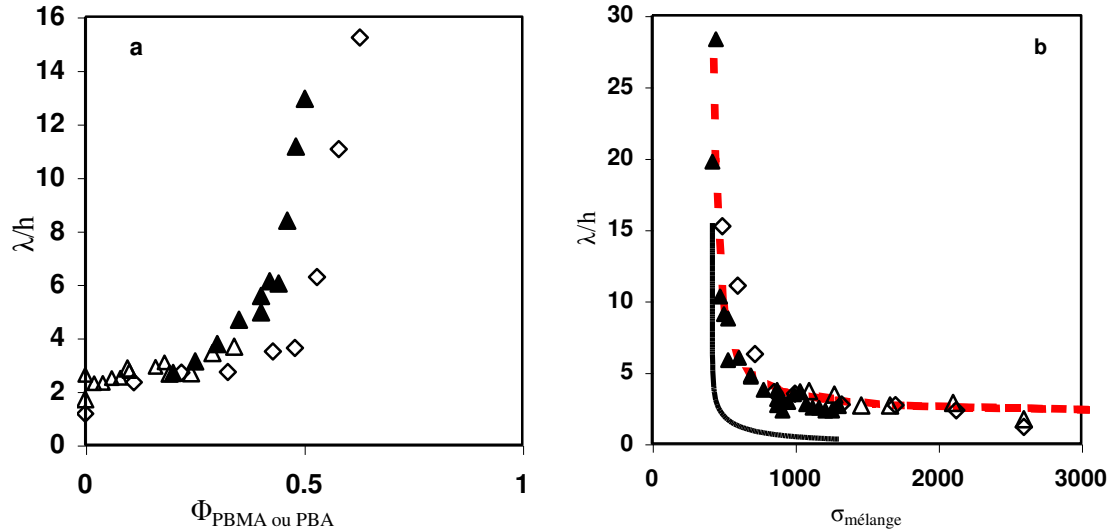
Dans la suite, nous intéressons à étudier l'effet de l'hétérogénéité des mélanges sur la morphologie des craquelures. Précédemment nous avons démontré que le mélange de PBMA/PBMA-R10% forme des structures ultra-dispersées comme le montre la transparence des films et l'absence de structure en diffusion de neutron. On s'intéresse à des systèmes qui peuvent former des structures plus hétérogènes que le cas précédent. On a étudié deux types de mélanges dur/mou : (i) polystyrène/polybutyl methacrylate PS/PBMA et (ii) polystyrène/polybutyl acrylate PS/PBA. Les mélanges de PS/PBMA donnent une structure ultra-dispersée à faible fraction de PS ( $\Phi_{PS}$ ) et une structure plus hétérogène à forte fraction de particules solides  $\Phi_{PS}$ , alors que les mélanges de PS/PBA donnent une structure agrégée pour toutes fractions  $\Phi_{PS}$ . Ces systèmes sont composés de particules avec des températures de transition vitreuse très différentes 28°C /100 °C pour le PBMA/PS et -49°C /100 °C pour le PBA/PS. Nous étudierons dans cette section l'effet de la structure du mélange et la différence des propriétés mécaniques des particules sur les craquelures, pour ces mélanges qui sont séchés à 40°C.

Dans tous ces mélanges, on observe des morphologies de craquelures radiales périodiques similaires à celles observées dans les mélanges de PBMA/PBMA-R10%. Ces craquelures se dirigent du bord vers le centre en suivant le front de séchage (Figure IV- 44). Comme le cas du PBMA/PBMA-R10%, le nombre de craquelures diminue et leurs espacements augmentent lorsque la fraction des particules molles  $\phi_{PBA}$  ou  $\phi_{PBMA}$  augmente (Figure IV- 44). Le rapport  $\lambda/h$  dans le cas du film de PS pure est de l'ordre de 2, et augmente progressivement avec l'augmentation de la fraction de particules molles et diverge pour une fraction critique de particules molles  $\Phi_m^{criti}$  (ou m signifie PBMA ou PBA) (Figure IV- 45-a).  $\lambda/h$  pour les mélanges PBMA/PBMA-R10%, PS/PBMA et PS/PBA sont comparables pour  $\phi_{PBMA}$  ou  $\phi_{PBA}$  entre 0 et 0.3, mais se distinguent pour  $\phi_{PBMA}$  ou  $\phi_{PBA} > 0.3$ . La fraction critique  $\Phi_m^{criti}$  du mélange PS/PBMA est plus grande que celle du PS/PBA et PBMA/PBMA-R10%. On a estimé les modules élastiques des mélanges à partir des modules des différentes particules, comme on l'a détaillé ci-dessus. Dans la Figure IV- 45-b, on montre que  $\lambda/h$  en fonction de la contrainte de mélange  $\sigma_{mélange}$  est superposable pour tous les mélanges étudiés.

Ce résultat confirme que la contrainte résiduelle dans le gel est la principale cause des craquelures. Bien que le mélange de PS/PBA est caractérisée par une structure hétérogène avec des domaines sub-micrométriques, il donne le même comportement des craquelures que les mélange de PBMA/ PBMA-R10% et PS/PBMA, qui ont des structures ultra dispersées. Bien que l'échelle de taille à laquelle de dissipation des contraintes est différente dans ces trois mélanges (nanométrique dans le PBMA/PBMA-R10% et le PS/PBMA et micrométrique dans le PS/PBA), le comportement macroscopique des craquelures est le même. Ceci suggère que la forme des craquelures et leur période sont indépendants de l'échelle de taille de dissipation des contraintes.



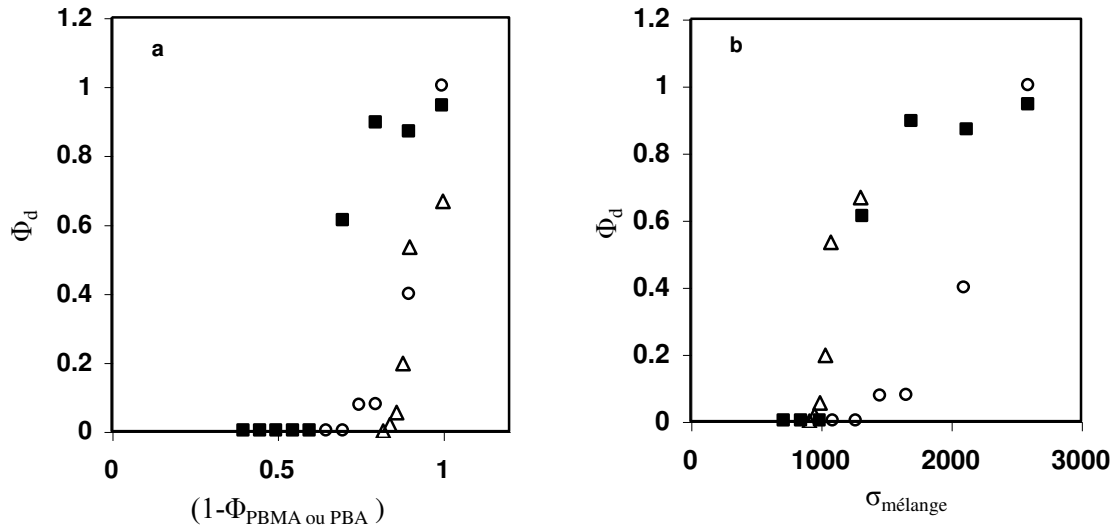
**Figure IV- 44 :** Images de films fabriqués par séchage à 40°C de gouttes sessiles de suspensions colloïdales complexes PBMA/PBMA-R10%, PBMA/PS et PBA/PS avec différentes fraction de particules molles  $\Phi_{\text{PBMA ou PBA}}$  dans les mélanges.



**Figure IV- 45 :** Comparaison du rapport  $\lambda/h$  de films fabriqués par séchage de gouttes sessiles de suspensions colloïdales complexes PBMA/PBMA-R10%, PS/PBA et PS/PBMA à 40°C en fonction de : (a) la fraction de particules molles  $\Phi_{\text{PBMA ou PBA}}$ . (b) en fonction de la contrainte du mélange  $\sigma_{\text{mélange}}$ . OÙ (▲) PBMA/PBMA-R10%. (Δ) PS/PBA. (◇) PS/PBMA. La courbe de  $\lambda/h$  vs.  $\sigma_{\text{mélange}}$  est comparée avec le modèle de Russel (équation IV-1) (-) et au modèle de Russel modifié (équation IV-3) (---).

#### IV.5.1.2 Effet de l'hétérogénéité sur la délamination

Dans les trois mélanges étudiés, les fibres délaminent radialement et transversalement comme on l'a vu ci-dessus. En revanche, l'évolution du nombre de fibres délaminées  $\Phi_d$  en fonction de  $\Phi_{\text{PBMA ou PBA}}$  ne suit pas un comportement unique dans tous ces mélanges (Figure IV- 46-a). Le cas du PS/PBA est comparable à celui du PBMA/PBMA-R10% alors que le PS/PBMA présente un comportement nettement différent. La fraction  $\Phi_d$  du PS/PBMA diminue lentement pour  $\Phi_{\text{PBMA}} < 0.2$  puis rapidement au-delà, alors que dans les deux autres mélanges, la délamination radiale disparaît pour  $\Phi_{\text{PBMA ou PBA}} \gg 0.2$ . Lorsque l'on trace  $\Phi_d$  en fonction de la contrainte du mélange (Figure IV- 46-b), on ne trouve pas de courbe maîtresse comme pour le cas de l'espacement des craquelures. Ceci confirme que la délamination radiale est influencée par la nature des polymères et leurs interactions avec la surface.

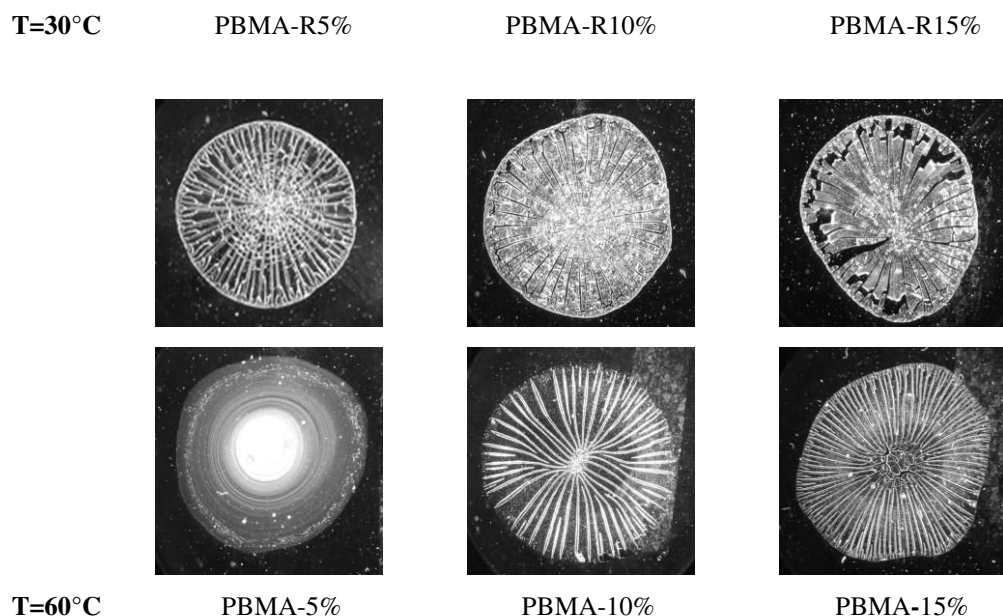


**Figure IV- 46 :** Evolution de la fraction de délamination  $\Phi_d$  de films fabriqués par séchage de gouttes sessiles de suspensions complexes : (■) PBMA/PS. ( $\Delta$ ) PBMA/PBMA-R10%. ( $\circ$ ) PBA/PS séché à 40°C:  $\Phi_d$  est présentée (a) en fonction de la fraction de  $(1-\Phi_{\text{PBMA}})$  ou  $(1-\Phi_{\text{PBA}})$ . (b) en fonction de la contrainte de mélange  $\sigma_{\text{mélange}}$ .

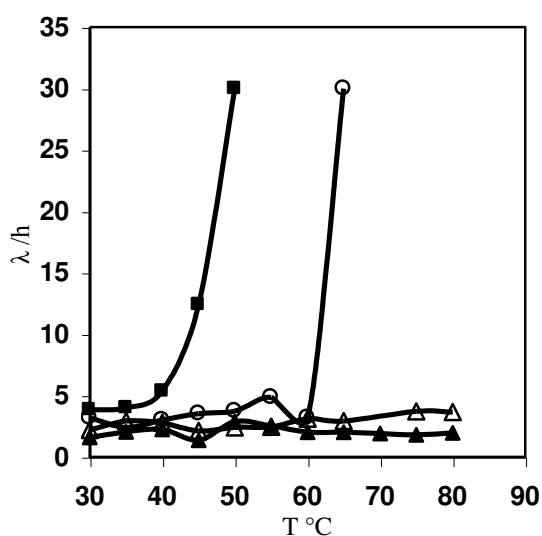
#### IV.5.1.3 Effet de la réticulation des particules et leur comportement mécanique sur la morphologie des craquelures

Dans cette partie on a étudié l'effet de la structure moléculaire et le comportement mécanique des particules sur la morphologie des craquelures. On étudie la morphologie des craquelures sur des suspensions de PBMA-R avec des taux de réticulation variant de 0 à 20%. Ce séchage a été réalisé à différentes températures entre 30°C et 80°C. Après séchage, les gouttes présentent des craquelures radiales qui se dirigent du bord vers le centre, comme il a été observé dans le cas de mélange de particules dures/molles. La Figure IV- 47 illustre quelques gouttes ayant un taux de réticulation de 5, 10, et 15%, à deux températures de séchage 30°C et 60°C.  $\lambda/h \approx 2$  et 3, pour les suspensions PBMA-R15% et PBMA-R20% pour les températures de séchage allant jusqu'à 80°C (Figure IV- 48). Pour les particules PBMA-R 5%,  $\lambda/h \approx 2 - 3$  pour  $T < 35^\circ\text{C}$  et diverge à  $T > 35^\circ\text{C}$ . Pour la suspension de PBMA-R10%,  $\lambda/h \approx 2 - 3$  pour  $T < 60^\circ\text{C}$ , puis diverge à 60°C. En effet, la température pour laquelle les craquelures disparaissent ( $T_c$ ), augmente avec l'augmentation du taux de réticulation diminue.  $T_c$  est proche de la  $T_g$  de particules, ce qui montre que la disparition des craquelures est corrélée avec la relaxation des contraintes dans le gel. Ici la relaxation des contraintes se fait par déformation des particules qui prend place au-dessus de  $T_g$ . Le nombre de fibres

délaminées dépend du taux de réticulation et de la température de séchage. La délamination radiale disparaît à une température  $T_c^{\text{délami}}$  qui augmente avec l'augmentation du taux de réticulation : 30°C, 45 °C, 60°C et 70°C dans le PBMA-R5%, PBMA-R10%, PBMA-R15% et PBMA-R20% respectivement.



**Figure IV- 47 :** Images de films fabriqués par séchage de gouttes sessiles de suspensions de PBMA réticulées à différents taux 5%, 10 %, 15% et 20%. Les gouttes ont été séchées à différentes températures 30 °C et 60°C.

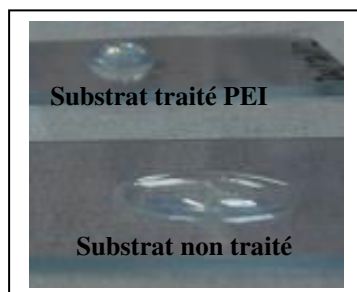


**Figure IV- 48 :**  $\lambda/h$  dans des films fabriqués par séchage de gouttes sessiles de PBMA-R pour différents taux de réticulation en fonction de la température de séchage : (■) PBMA-R5%. (○) PBMA-R10%. (Δ) PBMA-R15%. (▲) PBMA-R20%.



#### IV.5.1.4 Effet de la chimie de surface sur la morphologie des craquelures

Pour comprendre l'effet du substrat sur les craquelures et la délamination, nous avons étudié le séchage sur deux surfaces avec des chimies de surface différentes. La première surface c'est du verre qui présente une faible adhésion aux particules de latex. La deuxième surface est quant à elle, un verre traité avec une couche de polymère Polyéthylèneimine (PEI). Le traitement de surface par le PEI a pour but d'améliorer l'adhésion du polymère sur la surface. Le PEI étant chargé positivement, il adhère aux particules de latex chargées négativement <sup>[35]</sup>. Le traitement de la surface a été effectué par une solution de PEI linéaire (Mw 750 Kg/mol) à 2%. La surface a été trempée dans la solution de PEI pendant 10 min, puis lavée à l'eau distillée afin d'enlever l'excès de PEI. Une couche cationique de taille 2 nm est alors déposée sur le substrat. Les suspensions colloïdales utilisées dans cette étude sont les PBMA-R (5%, 10%, 15 et 20%). En effet, le séchage a été effectué simultanément sur des surfaces traitées et d'autres non traitées à 25°C. La première remarque observée est que l'angle de contact pour l'eau et le latex est plus important sur les substrats traités par le PEI (60°) que sur les surfaces non traitées (14°). En effet, bien que les particules de latex adhèrent au PEI, l'angle de contact de la goutte reste élevé (60°), car il est défini par l'interaction eau/PEI (Figure IV-50).

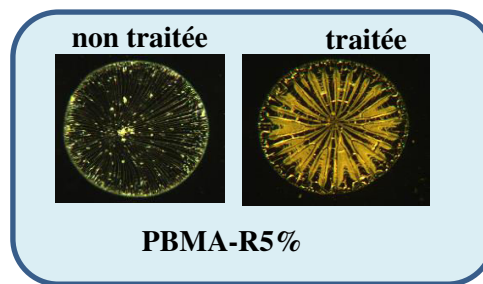


**Figure IV- 49** : Image d'une goutte sessile de suspension colloïdale de PBMA-R10% sur un substrat de verre traité par PEI (grand angle de contact 60°) et non traité (petit angle de contact 14°).

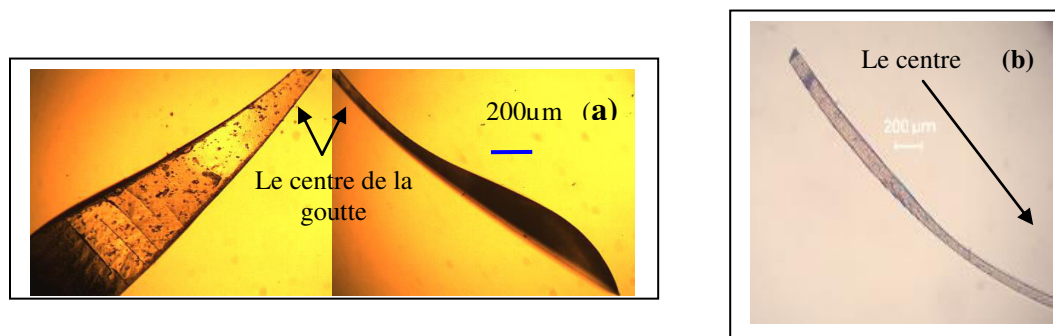
On a remarqué que les gouttes séchées sur un substrat traité avec du PEI ont des bords plus épais que le centre (Figure IV-53). Ce phénomène traduit que, les nanoparticules se déplacent vers les bords pendant le séchage. Puisque la goutte séchée sur le PEI prend plus de temps de séchage, elle forme un bord plus important par effet de goutte de café. L'espacement de ces craquelures  $\lambda$  sur les surfaces traitées par le PEI, présente des craquelures plus larges que celles des surfaces non traitées. Ceci est principalement dû à l'épaisseur des films qui est plus importante dans le cas de surface traitées. Lorsque l'on compare  $\lambda/h$  dans le cas des surfaces traitées avec les autres non traitées, on remarque qu'ils sont comparables pour toutes



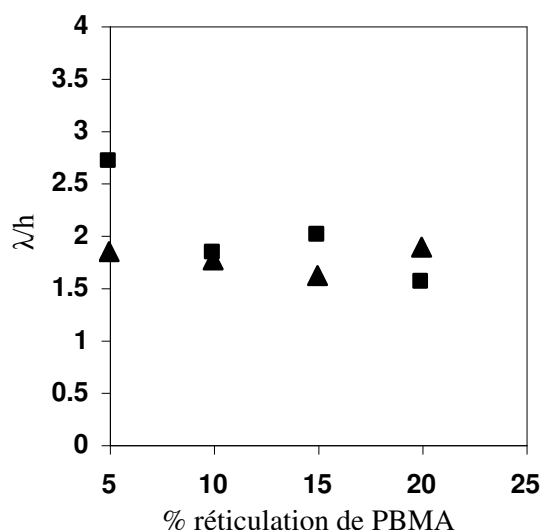
les suspensions étudiées (Figure IV- 52). Lorsque les particules sont vitreuses,  $\lambda/h$  est proche de 2 dans le cas d'un séchage rapide pour les surfaces traitées et non traitées. Nous remarquons aussi que la délamination latérale des fibres et leur retrait après propagation de la craquelure n'est pas affecté par le traitement. Nous avons proposé ci-dessus que la délamination et le retrait latéral des fibres de taille  $\lambda = 2h$  relaxe les contraintes et empêche la formation de craquelure de taille plus petites que  $\lambda < 2h$ . Le fait de promouvoir l'adhésion des particules sur le substrat n'a pas réduit le rapport  $\lambda/h$  au-dessous de 2 comme on l'aurait attendu. La décohésion du film de la surface se fait probablement sur la première couche de latex en contact avec le PEI. Une couche de latex reste probablement accrochée à la surface lors de la délamination. Ce mécanisme a été observé par Pauchard lors de la délamination même sur des surfaces non traitées <sup>[76]</sup>.



**Figure IV- 50** : Films fabriqués par séchage des gouttes de suspensions colloïdales de PBMA-R5% sur un substrat de verre traité par PEI et non traité, séché à 25°C.



**Figure IV- 51** : Une image d'une fibre de goutte de PBMA-R10% séchée à 25°C sur : (a) un substrat de verre traité par PEI, (b) substrat verre non traité.



**Figure IV- 52 :**  $\lambda/h$  dans des films fabriqués par séchage de gouttes sessiles de suspensions colloïdales PBMA-R pour différents taux de réticulation. Les gouttes ont été séchées à 25°C sur des substrats avec différents traitement de surface : (■) verre non traité. (▲) verre traité avec du PEI.

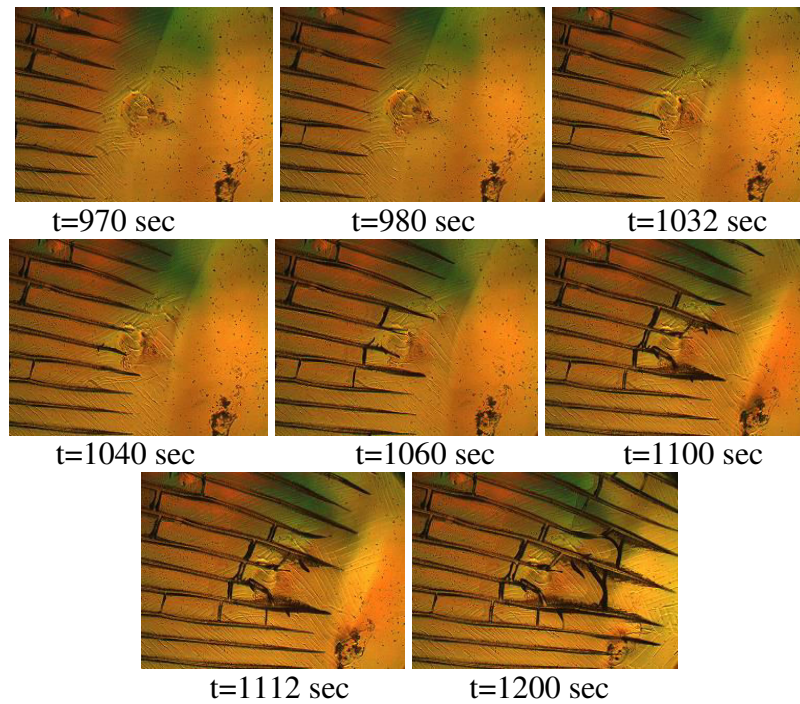
#### IV.5.1.4.1 Effet du taux de séchage sur la morphologie du film

Qamar et al. <sup>[77]</sup> ont montré que la distance entre craquelures croît avec l'augmentation du temps de séchage pour la même température. Les résultats présentés auparavant ont été réalisés dans des conditions d'évaporation qui génèrent un temps total de séchage de l'ordre de 25 minutes pour une goutte sessile de 1.5 cm de diamètre. Pour comprendre l'effet de la cinétique du séchage sur la morphologie des craquelures, nous avons varié le temps de séchage de la goutte sessile de 15 minutes à 4 h en séchant la goutte dans une boîte fermée avec un flux d'air variable. Ici, on ne présente que les résultats du séchage des suspensions de particules vitreuses de PBMA-R (10%, 15% et 20%) séchées à température ambiante. Contrairement au cas du séchage rapide, qui génère une délamination radiale et des fibres de même taille que le rayon de la goutte, le séchage lent génère des fibres collées au substrat, qui présentent des craquelures secondaires transverses aux craquelures primaires radiales (Figure IV- 54). En effet, des craquelures secondaires apparaissent à une certaine distance derrière la tête de la craquelure primaire (figure IV-53). Ceci génère un réseau de fibres parallélépipèdes de largeur  $\lambda$ , de longueur  $l$  et d'épaisseur  $h$ . Dans le cas du séchage rapide ( $< 25$  min),  $l$  est similaire au rayon de la goutte alors que dans le cas du séchage lent (240 min)  $l \approx 3h$  (Figure IV- 55-a).

On a observé que  $\lambda/h$  pour des craquelures primaires croît avec l'augmentation du temps de séchage de 2 pour 25 minutes à environ 3-4 pour 240 minutes. En effet, lorsqu'on

augmente le temps de séchage, les contraintes peuvent relaxer par relaxation des chaînes de polymère et par réorganisation des particules. Même si dans l'état vitreux, le temps de relaxation des polymères suit une loi d'Arrhenius, le temps de relaxation  $\alpha$  qui est de l'ordre de 100 s à la température  $T_g$ , augmente exponentiellement pour devenir inextensible dans le temps de manip. En effet, il est très probable que la croissance de  $\lambda/h$  avec l'augmentation du temps de séchage est due à la relaxation du réseau de particules au contact. Lorsque les particules forment une structure compacte, on assiste à une transition similaire à la transition vitreuse où la dynamique des particules est ralentie par un effet coopératif. Lorsqu'on augmente le temps de séchage, les contraintes dans le gel sont dissipées par un mouvement mutuel des particules, ce qui induit une augmentation de  $\lambda/h$ .

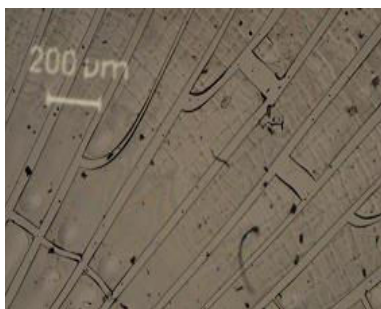
La délamination radiale et les craquelures orthoradiales sont deux mécanismes de relaxation des contraintes résiduelles après la propagation de la craquelure primaire. Dans le cas de séchage rapide, il s'établit un gradient de concentration vertical. Dans ce cas, la fibre délamine du substrat à cause du déséquilibre de concentration dans le gel entre la surface libre et le substrat. Ce mode de délamination élimine la contrainte d'attache au substrat et permet à la fibre de rétrécir librement dans la direction radiale afin d'éliminer les contraintes radiales causées par l'évaporation de l'eau résiduelle. Dans le cas d'un séchage lent, le gradient de concentration vertical est faible ce qui ne permet pas à la fibre de flamber. La fibre collée au substrat ne peut relaxer les contraintes résiduelles radiales que par les craquelures secondaires. On remarque que  $l/h$  est de l'ordre de 3 à 4 dans le cas d'un temps de séchage de 240 min. Cette forme de craquelures converge vers des parallélépipèdes qui peuvent délaminer localement et rétrécir dans les 3 directions comme on l'a montré précédemment.



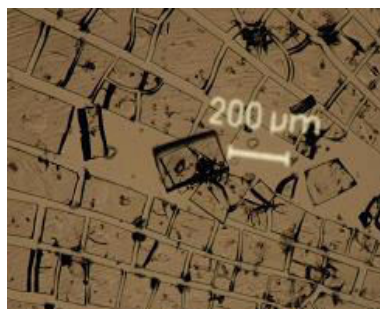
**Figure IV- 53:** Série d'image montrant la propagation des craquelures radiales et orthoradiales lors d'un séchage long d'une goutte de suspension de PBMA à température ambiante.



(a)



PBMA-R5%



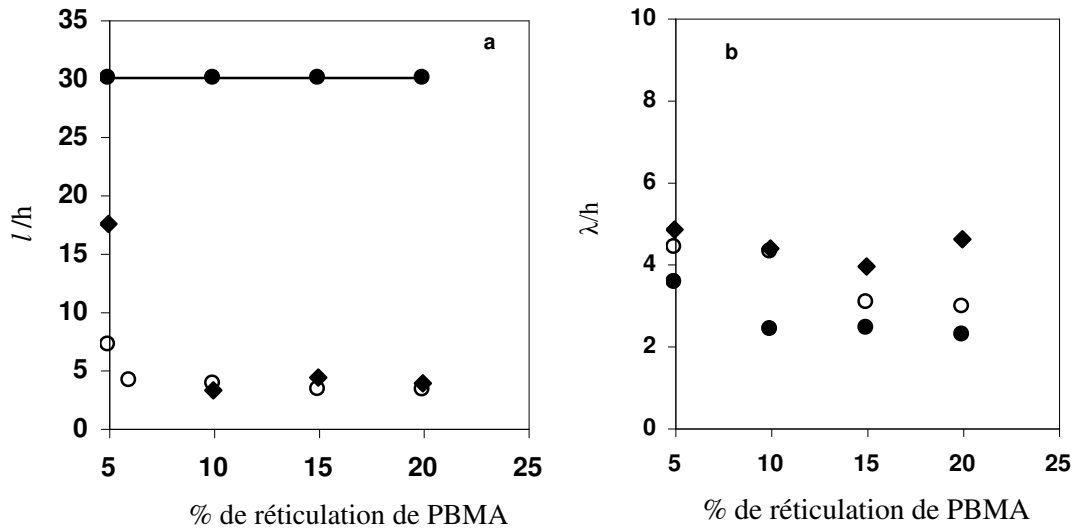
PBMA-R20%



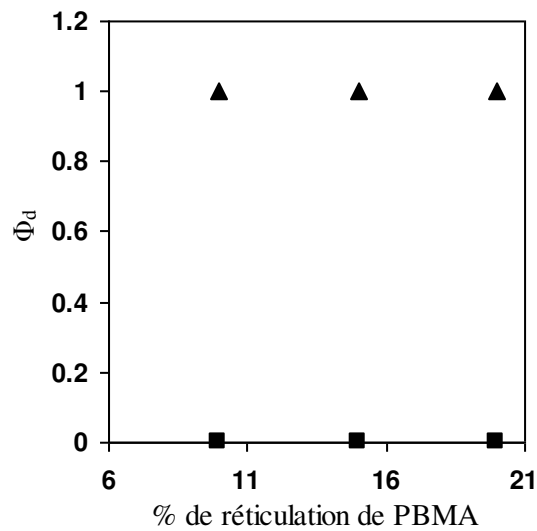
PS

(b)

**Figure IV- 54 :** (a) Image d'une goutte de PBMA-R15% séchée à  $T=26^{\circ}\text{C}$  pendant 20 min montrant les craquelures délaminiées radialement. (b) Des images de gouttes sessiles de PBMA-R5%, PBMA-R20% et PS séchées pendant 240 min à  $T=26^{\circ}\text{C}$ , montrant les craquelures radiales et orthoradiales.



**Figure IV- 55 :** (a) Evolution du rapport  $l/h$  (longueur de fibre/épaisseur) en fonction du taux de réticulation de PBMA. (b) Evolution de  $\lambda/h$  en fonction du taux de réticulation de PBMA. Les films ont été séchés à 26°C pendant (●) 30 minutes, (◆) 240 minutes, (○) 180 minutes.



**Figure IV- 56 :** L'évolution de la fraction  $\Phi_d$  en fonction de pourcentage de réticulation de PBMA pour des films séchés à : (▲) 25°C pendant  $t = 25$  minutes (■)  $t = 240$  minutes.

## IV.6 Conclusion

La formation de films de suspensions colloïdales par évaporation des gouttes sessiles est un procédé complexe qui dépend de plusieurs facteurs : le type de polymère, l'écart à la  $T_g$ , les conditions de séchage, etc. On observe ici la morphologie macroscopique des films formés par séchage de suspension simple ou mélange de particules dures et molles (PS/PBA et PS/PBMA et PBMA/PBMA-R). On contrôle les propriétés mécaniques du système en variant la fraction des particules dures et molles ainsi que la température.

Lors du séchage, un déplacement des particules vers les bords se produit en raison du gradient radial de la vitesse de séchage. Par conséquent, on observe un bord plus épais que le centre pour toutes les suspensions étudiées et leurs mélanges dans toute la gamme de températures investiguée ainsi que pour les différentes chimies de surface. Toutefois, dans le cas du mélange de PS/PBA, il y a une fraction massique à partir de laquelle on observe la disparition du bord. Cette découverte fait l'objet d'une étude plus approfondie qui est en cours.

Lors du séchage à surface libre d'une goutte sessile, on observe un réseau de craquelures radiales qui se dirigent du bord vers le centre, suivies par la délamination des fibres entre deux craquelures voisines. Cela permet de former un réseau de craquelures radialement périodique. La périodicité de ce réseau est maintenue par la propagation radiale du front de séchage. Cette morphologie est similaire à celle observée dans le cas du séchage entre deux lames.

On montre également que la période des craquelures ( $\lambda$ ) est proportionnelle à l'épaisseur locale du film  $h$  même en présence de gradient dans l'épaisseur. Ce résultat est indépendant de la composition de la suspension, de la chimie de la surface et de la vitesse de séchage. On conclut que le rapport  $\lambda/h$  est le paramètre clé pour décrire la morphologie des craquelures dans toutes les situations.

Nous avons remarqué que dans le cas de particules vitreuses,  $\lambda/h$  varie entre 2 et 3. Lorsqu'on augmente la fraction de particules molles ou la température,  $\lambda/h$  augmente et diverge pour une fraction de particules molles critique ( $\Phi_m^{\text{crit}}$ ). Au-dessus de  $\Phi_m^{\text{crit}}$ , le réseau de craquelures disparaît. Cette fraction critique diminue avec l'augmentation de la température en particulier lorsqu'on s'approche de la  $T_g$  des particules dures.

En utilisant les informations sur les propriétés mécaniques et rhéologiques des particules et en utilisant la loi de mélange parfait, on arrive à prédire le module élastique du mélange en fonction de sa composition. On démontre que la période des craquelures est directement liée à la contrainte résiduelle dans le gel comme prédit par Russel et al.<sup>[37]</sup> On trouve que  $\Phi_m^{\text{crit}}$  correspond à la contrainte critique  $\sigma_{\text{crit}}$  de Russel pour laquelle la première craquelure apparaît. On a trouvé que le modèle proposé par Russel décrit nos résultats expérimentaux uniquement au voisinage de la contrainte critique. Toutefois, on démontre que la période de craquelures, en cas de fortes contraintes mécaniques, sature à une valeur entre deux et trois fois l'épaisseur. Ce qui est contraire à la prédiction mécanique de Russel.<sup>[37]</sup> qui prédit une diminution continue de  $\lambda/h$  avec l'augmentation de la contrainte. Nous avons proposé un modèle pour compléter le modèle de Russel et al. Dans ce modèle, on introduit l'effet de la délamination et le retrait latéral des fibres après l'apparition de la première craquelure. On démontre que par ce retrait, le gel relaxe les contraintes résiduelles et évite ainsi l'initiation de nouvelles craquelures. On démontre que les contraintes capillaires servent à former des fibres rectangulaires de taille  $\lambda = 2h$  qui peuvent relaxer leur contrainte par délamination latérale et par retrait. Nous avons complété ces résultats en étudiant l'effet du substrat ainsi que l'effet du temps de séchage sur les craquelures et la délamination.

Le réseau de craquelures est souvent accompagné par la délamination radiale des fibres du substrat. La fraction des fibres délaminées diminue avec l'augmentation de la fraction de particule molles et la température. Nous avons remarqué l'existence d'une fraction critique de particules molles pour laquelle la délamination des fibres disparaît. Cette fraction critique dépend du type de particules et varie inversement avec la température de séchage. On établit un diagramme (fraction de particules molles/température) avec trois zones de morphologie : 1) craquelée et délaminée, 2) craquelé sans délamination et 3) film continu. Ces trois zones correspondent à différents niveaux de contrainte résiduelle dans le gel avec un seuil d'apparition des craquelures suivi par un seuil de délamination.

Nous avons pu constater également que la délamination disparaît dans le cas du séchage long et elle est remplacée par l'apparition de craquelures transverses orthoradiales qui suit la propagation des craquelures principales. Cette découverte permettra sans aucun doute un contrôle plus précis de la morphologie de craquelures. Cela servira comme template pour structurer les surfaces.



## **Chapitre V**





<b>V</b>	<b>CHAPITRE V:</b>	<b>130</b>
<b>V.1</b>	<b>Conclusion Générale</b>	<b>130</b>
<b>V.2</b>	<b>Nomenclature</b>	<b>133</b>
<b>V.3</b>	<b>Annexe</b>	<b>134</b>
<b>V.4</b>	<b>Références</b>	<b>135</b>

## V Chapitre V:

### V.1 Conclusion Générale

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des mécanismes inhérents à l'élaboration de films par évaporation de suspension colloïdale, à la caractérisation de leur morphologie et à la caractérisation des défauts qui apparaissent lors de séchage. Nous avons étudié la morphologie des craquelures dans un système colloïdal modèle dans lequel on maîtrise la physico-chimie des particules, leurs interactions ainsi que leur morphologie à toutes les échelles. Afin de modéliser les contraintes responsables des craquelures, nous avons travaillé dans un système pour lequel, on peut contrôler les contraintes mécaniques dans des mélanges de particules dures et molles. Les propriétés mécaniques des mélanges ont été contrôlées par la variation de la fraction des particules molles et par l'écart de la température à la transition vitreuse des particules. Nous avons étudié trois séries de mélanges de particules PBMA/PBMA-R à différents taux de réticulation, PBMA/PS et PBA/PS. Le processus de séchage a été réalisé dans des conditions expérimentales variées (températures de séchage, taux de séchage et composition des mélanges). La chimie de surface des substrats a aussi été investiguée.

L'état de dispersion des particules mélangées est déduit des mesures de turbidité et de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA). Celles-ci sont réalisées sur différents mélanges PS/PBA, PS/PBMA et PBMA/PBMA-R. On montre que l'état de dispersion dépend de la composition du mélange; dans les mélanges à fortes fractions de PS, les particules s'agregent. Au contraire, dans le cas de mélanges de PBMA/PBMA-R, les particules restent dispersées à l'échelle de la particule.

Lors du séchage à surface libre d'une goutte sessile, on observe un réseau de craquelures radiales qui se dirigent du bord vers le centre, suivi par la délamination des fibres entre deux craquelures voisines. Cela permet de former un réseau de craquelures radialement périodique. La périodicité de ce réseau est maintenue par la propagation radiale du front de séchage. Cette morphologie est similaire à celle observée dans le cas du séchage entre deux lames.

On montre également que la période des craquelures ( $\lambda$ ) est proportionnelle à l'épaisseur locale du film ( $h$ ) même si l'épaisseur est fortement hétérogène. Ce résultat est indépendant de la composition de la suspension, de la chimie de la surface et de la vitesse de

séchage. On conclut que le rapport  $\lambda/h$  est le paramètre clé pour décrire la morphologie des craquelures dans toutes les situations.

Nous avons remarqué que dans le cas de particules vitreuses,  $\lambda/h$  est de l'ordre de 2 à 3. Lorsqu'on augmente la fraction de particules molles ou la température,  $\lambda/h$  augmente et diverge pour une fraction de particule molle critique ( $\Phi_m^{\text{crit}}$ ). Au-dessus de  $\Phi_m^{\text{crit}}$ , le réseau de craquelures disparaît. Cette fraction critique diminue avec l'augmentation de la température en particulier lorsqu'on s'approche de la  $T_g$  des particules dures.

En utilisant les informations sur les propriétés mécaniques des particules et en utilisant la loi de mélange parfait, on arrive à prédire le module élastique du mélange en fonction de sa composition. On démontre que la période des craquelures est directement liée à la contrainte résiduelle dans le gel comme prédit par Russel et al.<sup>[37]</sup> On trouve que  $\Phi_m^{\text{crit}}$  correspond à la contrainte critique  $\sigma_{\text{crit}}$  de Russel pour laquelle la première craquelure apparaît. On a trouvé que le modèle proposé par Russel décrit nos résultats expérimentaux uniquement au voisinage de la contrainte critique. Toutefois, on démontre que la période de craquelures, en cas de fortes contraintes mécaniques, sature à une valeur entre deux et trois fois l'épaisseur contrairement à la prédiction mécanique de Russel et al.<sup>[37]</sup> qui prévoit une diminution continue de  $\lambda/h$  avec l'augmentation de la contrainte. Nous avons proposé un modèle pour compléter le modèle de Russel. Dans ce modèle, on introduit l'effet de la délamination et le retrait latéral des fibres après l'apparition de la première craquelure. On démontre que par ce retrait, le gel relaxe les contraintes résiduelles et évite ainsi les craquelures secondaires. On démontre également que les contraintes capillaires servent à former des fibres rectangulaires de taille  $\lambda = 2h$  qui peuvent relaxer leur contrainte par délamination latérale et par retrait. Nous avons complété ces résultats en étudiant l'effet du substrat ainsi que l'effet du temps de séchage sur les craquelures et la délamination.

Le réseau de craquelures est souvent accompagné par la délamination radiale des fibres du substrat. La fraction des fibres délaminées diminue avec l'augmentation de la fraction de particules molles et la température. Nous avons remarqué l'existence d'une fraction critique de particules molles pour laquelle la délamination des fibres disparaît. Cette fraction critique dépend du type de particules et varie inversement avec la température de séchage. On établit un diagramme (fraction de particules molles/ température) avec trois zones morphologiques : 1) craquelée et délaminée, 2) craquelé sans délamination et 3) film

continu. Ces trois zones correspondent à différents niveaux de contrainte résiduelle dans le gel avec un seuil d'apparition des craquelures suivi par un seuil de délamination.

Nous avons constaté également que la délamination disparaît dans le cas du séchage long et elle est remplacée par l'apparition de craquelures transverses orthoradiales qui suit la propagation des craquelures principales. Cette découverte permettra sans aucun doute un contrôle plus précis de la morphologie de craquelures. Cela servira comme template pour structurer les surfaces.

## V.2 Nomenclature

Symboles	Correspondance
$T_c$	Température Critique de la première craquelure apparaît.
$T$	Température de séchage.
$T_g$	Température de transition vitreuse.
$T_{\text{délami}}$	Température critique de délamination.
$\Phi_{\text{PBMA}}$	Fraction massique de PBMA non réticulé.
$\Phi_{\text{réti}}$	Fraction massique de PBMA réticulé.
$\Phi_{\text{PBA}}$	Fraction massique de PBA.
$\Phi_{\text{PBA}}^{\text{craq}}$	Fraction massique critique de PBA dans le PS.
$\Phi_{\text{PBMA}}^{\text{criti}}$	Fraction massique critique de craquelures de PBMA dans le mélange.
$\Phi_{\text{PBMA}}^{\text{délami}}$	Fraction massique critique de délamination de PBMA dans le mélange.
$\Phi^{\text{crit}}$	Fraction massique critique de particules molles dans le mélange.
$\Phi_{\text{PS}}$	Fraction massique de PS
$E'$	Module élastique.
$\omega$	Vitesse angulaire.
$G'$	Module de cisaillement.
$G''$	Module de perte.
$\lambda$	Distance entre deux craquelures voisines.
$D$	Diamètre de goutte sessile.
$h$	Epaisseur du film.
$h_b$	Hauteur du bord de film.
$h_c$	Hauteur du centre de film.
$L_{\text{fibre}}$	Largeur de la fibre.
$D_{\text{L-E}}$	Distance entre la lampe et l'échantillon de spectrophotomètre.
$S$	Surface du film.
$m$	Masse de goutte initiale.
$A$	L'absorption.
$N_{\text{craq}}$	Nombres de craquelures.
$\Phi_d$	Fraction des fibres délaminiées (Fibres délaminiées / Fibres totales).
$l$	Longueur de la morceau de fibre.
$R_u$	Profondeur de la surface de la fibre.
$R_d$	Le paramètre de courbure de fibres délaminiées (sans unité).

### V.3 Annexe

#### Production Scientifique:

#### Publications:

- Cracking during evaporation of colloidal blends of crosslinked and un crosslinked polymer nanoparticles: **ABUSAKSAKA A.**, Y. RHARBI

#### Conférences et Proceedings:

- Initiation and evolution of defect during evaporation of sessile drop of colloidal suspension, International Conference, Rueil-Malmaison (France), 17-19 October 2012. Colloidal and complex Fluids: Challenges and Opportunities. **ABUSAKSAKA A.**, K. AKO, Y. RHARBI.
- Comportement du gel colloïdale Durant la propagation de la craquelure induit par le séchage, Rencontres GDR AMC2 15-16 Octobre 2012. Y. RHARBI, K. AKO, **A. ABUSAKSAKA.**
- Comportement d'une suspension colloïdale sous évaporation avant consolidation. Rencontres GDR AMC2 15-16 Octobre 2012. K. AKO, **ABUSAKSAKA A.**, Y. RHARBI.

## V.4 Références

- [1] L. Pauchard and Y. Couder “Invagination during the collapse of an inhomogeneous spheroidal shell” *Europhys. Lett.*, 2004, 66 (5), 667–673.
- [2] L. Pauchard “Patterns caused by buckle-driven delamination in desiccated colloidal gels” *Europhys. Lett.*, 2006, 74 (1), 188–194.
- [3] H. Bénard, “Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide”. *Rev. Gén. Sci. Pure Appl.* 1900, (11), 1261-1271.
- [4] X. Fanton and A. M. Cazabat. “Spreading and Instabilities Induced by a Solutal Marangoni Effect” *Langmuir* 1998, 14, 2554-2561
- [5] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, “Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops” *Nature* 1997, 389, 827-829.
- [6] Y. Gorand, F. Doumenc, B. Guerrier, C. Allain. “Instabilités de plissement lors du séchage de films polymères plans”, *Rhéologie*, 2003, 3, 22-29.
- [7] G. Toussaint, H. Bodiguel, F. Doumenc, B. Guerrier, C. Allain, “Experimental characterization of buoyancy- and surface tension-driven convection during the drying of a polymer solution” *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2008, 51 (17), 4228-4237.
- [8] R. D. Deegan, “Pattern formation in drying drops” *Phys. Rev. E* 2000, 61, 475-485.
- [9] C. Bousquet. Rôle des pluronics sur les propriétés rhéologiques, de séchage et de fracturation des gels ”aspirables” de décontamination. Thèse de l’Université Montpellier II, 2007.
- [10] Spike L. Bucklow. A stylometric analysis of craquelure. *Computers and the humanities*, 31(6):503–521, 1998.
- [11] C. Lahanier. La Joconde - Essai scientifique. Codex Images/C12, 2008.
- [12] L. Goehring and S. W. Morris. Order and disorder in columnar joints. *Euophysics Letters*, 69:739–745, 2005.
- [13] Pauchard, L.; Abou, Berengere; Sekimoto, Ken. Influence of Mechanical Properties of Nanoparticles on Macrocrack Formation. *LANGMUIR* 2009, 25, 6672-6677



- [14]. Allain, C.; Limat, L.; Regular Patterns of cracks formed by directional drying of a colloidal suspension, *Phys. Rev. Lett.* 1995, 74, 15, 2981.
- [15]. Dufresne, E. R.; Crowin, E. I.; Greenblatt, N. A.; Ashmore, J.; Wang, D. Y.; Dinsmore, A. D.; Cheng, J. X.; Xie, X. S.; Hutchinson, J. W.; Weitz, D. A.; Flow and fracture in drying nanoparticle suspensions. *Phys. Rev. Lett.* 2003, 91, 22, 224501
- [16]. Hull, D.; Caddock, B.D. J. *Mater. Sci.* 2002, 37, 825
- [17]. Lee, W.P.; Routh, A.F.; Why do drying films crack? *Langmuir* 2004, 20, No. 23, 9885–9888.
- [18]. Tirumkudulu, M.S.; Russel, W.B.; Cracking in drying latex films, *Langmuir* 2005, 21, 4938-4948.
- [19]. Chen, K.; Taflove, A.; Kim, Y. L.; Backman, V. *Appl. Phys. Letters* 2005, 86, 033101-1.
- [20]. Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A. *Nature* 1997 389, 827
- [21] J. A. Lewis. Colloidal processing of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83:2341–2359, 2000.
- [22] P. A. Steward, J. Hearn, and M. C. Wilkinson. An overview of polymer latex film formation and properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 86(3):195– 267, 2000.
- [23] P. Xu, A. S. Mujumdar, and B. Yu. Drying-induced cracks in thin film fabricated from colloidal dispersions. *Drying Technology: An International Journal*, 27: 636–652, 2009.
- [24]. Thèse de doctorat M. CHEKCHAKI; Détermination théorique et expérimentale des contraintes mécaniques induisant les fractures lors du séchage de suspensions colloïdales, 2011. Université Pierre et Marie Curie.
- [25]. Sperry, P.R.; Snyder, B.S.; O'Dowd, M.L.; Lesko, P.M.; Role of water in particle deformation and compaction in latex particle film formation, *Langmuir* 1994, 10, 2619–2628.
- [26]. Thèse de doctorat M. Yousfi; La dynamique et Transition Vitreuse de Polymères Confinés dans des domaines Nanométriques: dans les Nanomélanges et dans les Nanoparticules sur Substrat, 2010. Université de Grenoble.

- [27]. (a) Joanicot, M.; Wong, K.; Maquet, J.; Chevalier, Y.; Pichot, C.; Graillat, C.; Lindner, P.; Rios, L.; Cabane, B.; *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1990, 81, 175; (b) Chevalier, Y.; Pichot, C.; Graillat, C.; Joanicot, M.; Wong, K.; Lindner, P.; Cabane, B.; *Colloid Polym. Sci.* 1992, 270, 806.
- [28]. Vanderhoff, J.W.; Tarkowski, H.L.; Jenkins, M.C.; Bradford, E.B.; Theoretical consideration of the interfacial forces involved in the coalescence of latex particles, *J. Macromol. Chem.* 1966, 1, 2, 361–397.
- [29]. Frenkel, J.; Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension, *J. Phys.*, USSR, 9, 1945, 385–391.
- [30]. Sheetz, D. P.; Formation of films by drying of latex, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, 3759–3773.
- [31]. Russel, W. B.; Routh, A. F.; A process Model for Latex Film Formation. *Langmuir* 1999, 15, pp. 7762-7773.
- [32]. Routh, A.F.; Russel, W.B.; Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films, *AIChE J.* 1998, 44, 9, 2088–2099.
- [33]. Pertersen, C.; Heldmann, C.; Johannsmann, D.; Internal stresses during film formation of polymer lattices, *Langmuir* 1999, 15, 7745–7751.
- [34]. Wai Peng Le ; Alexander F. Routh , Temperature Dependence of Crack Spacing in Drying Latex Films. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45 (21), pp 6996–7001
- [35]. Komatsu, T. S.; Sasa, S.; Pattern selection of cracks in directionally drying fracture. *Japanese Journal of Applied Physics* 1997, 36, 391-395.
- [36]. Pérez, E. ; Lang, J. *Langmuir* 2000, 16, 1874.
- [37]. Russel, W.B.; Wu, N.; Man, W.; Generalized Hertzian model for the deformation and cracking of colloidal packings saturated with liquid, *Langmuir* 2008, 24, 1721–1730.
- [38]. (a)- Hertz, H.; *Angew. J. R.; Math.* 1881, 92, 156. (b)- Hertz, H.; *Gesammelte Werke* 1895, 1, 155.
- [39] Daniel, J.-C. In *Les latex Synthétiques : Elaboration, Propriétés, Applications*; Lavoisier, Ed, 2006.

- [40] Sugimoto, T. In Fine particles Synthesis, characterization and mechanisms of growth; Inc., M. D., Ed.: New-York, 2000; Vol. 92.
- [41]. Keddie, J. L. Materials Science & Engineering R-Reports 1997, 21, 101-170.
- [42]. Holl, Y. In Les Latex Synthétiques : Elaboration, Propriétés, Applications, 2006.
- [43]. Mahhesh S. Tirumkudulu and W. B. Russel, ROLE OF CAPILLARY STRESSES IN FILM FORMATION. Langmuir 2004, 20, 2947-2961
- [44]. Qamar N. Y. RHARBI; Various modes of void closure durng dry sintering of close-packed nanoparticles, Langmuir 2010, 26(2), 1226\_1231.
- [45] C.Park, J. Lim And H. Kim, Polymer, 2001, 42(17) Pp.7465–7475.
- [46] J. Koo And L. Pilato, Sampe Journal, 2005, 41(2) Pp. 17-19
- [47] C. Albano, G. Sanchez, A. Ismayel, Journal Of Macromolecular Science. Pure And Applied Chemistry, 1998, 35 (7), P.422
- [48] C.L.Wu, Q. Zhang, M.Z. Rong, K. Friedrich, Comp. Sci. Tech. 62 (2002) 1327.
- [49] J.J. Luo And I.M. Daniel, Compos. Sci. Technol,(2003), 63(11), Pp.1607–1616
- [50] C.J.G. Plummer, M. Rodlert, J.-L. Bucaille, H.J.M. Grnbauer, J.-A.E. Månson, Polymer 46 (2005) P.6543
- [51] M. Rodlert, C.J.G. Plummer, L. Garamszegi, Y. Leterrier, H.J.M. Grnbauer, J.-A.E. Manson, Polymer 45 (2004) 949
- [52] B. Singh, J. Bouchet, G. Rochat, Y. Leterrier, J.-A.E. Månson, P. Fayet, Surf. Coat. Tech. 201 (2007) 7107
- [53] P. Rittigstein And J.M. Torkelson, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. (2006), 44, Pp.2935-2943
- [54] Rodney D. Priestley, Christopher J. Ellison, Linda J. Broadbelt,, John M. Torkelson, Science, (2005), 309(5733), Pp. 456-459
- [55] F. Hussain, M. Hojiati, M. Okamoto, R.E. Gorga, Review Article. Journal Of Composite Materials, (2006), 40(17), Pp. 1511-1575
- [56] M. Alexandre, P. Dubois, Mater. Sci. Eng. Report 28 (2000) 1.

- [57] M.W. Noh, D.C. Lee, Polym. Bull. 42 (1999) 619.
- [58] Y.S. Choi, M.H. Choi, K.H. Wang, S.O. Kim, Y.K. Kim, I.J. Chung, Macromolecules 34 (2001) 8978.
- [59] E. Chabert, M. Bornert, E. Bourgeat-Lami, J.-Y. Cavaillé, R. Dendievel, C. Gauthier, J.L. Putaux, A. Zaoui, Materials Science And Engineering A 381 (2004) 320–330
- [60] Jianrong Feng, Mitchell A. Winnik, Alex Siemiarczuk, Journal Of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 36, Pp.1115–1128 (1998)
- [61] Saziye Ugur, M. Selin Sunay, Abdelhamid Elaissari, Onder Pekcan, Polymer Composites, 2010
- [62] Y. Chevalier, M. Hidalgo, J.Y. Cavaillé And B. Cabane, Macromolecules 1999, 32, Pp.7887-7896
- [63] J. Oberdisse, Y. Rharbi And F. Boué, Computational And Theoretical Polymer Science, Vol.10, Pp.207-217, (2000)
- [64] Y. Rharbi, B. Cabane, A. Vacher, M. Joanicot And F. Boué, Europhys. Lett, 46(4), Pp. 472-478 (1999)
- [65] Ludovic Pauchard, Bérengère Abou, and Ken Sekimoto, Langmuir 2009, 25(12), 6672-6677
- [66] P. A. Steward, J. Hearn, and M. C. Wilkinson. An overview of polymer latex film formation and properties. Advances in Colloid and Interface Science, 86(3):195– 267, 2000.
- [67] G. G. Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis. Proceedings of the Royal Society of London Series A-containing papers of a mathematical and physical character, 82(553):172–175, 1909.
- [68] J. A. Lewis. Colloidal processing of ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83 :2341–2359.
- [69] Deegan, RD and al. Contact line deposits in an evaporating drop, PHYSICAL REVIEW 2000; 62 (1) ; 756-765
- [70] Dufresne E. And al. Dynamics of Fracture in Drying Suspensions, langmuir 2006, 22, 7144-7147
- [71] Russel, W. B. Wallenstein, K. J.; The theory of delamination during drying of confined colloidal

- suspensions, J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 194104 (6pp).
- [72] Bassou, N.; Rharbi, Y. Role of Benard-Marangoni Instabilities during Solvent Evaporation in Polymer Surface Corrugations. LANGMUIR , 2009, 25, 624-632
- [73] Schall, P ; Cohen, I ; Weitz, DA ; Spaepen, F . Dynamics of dislocations in thin colloidal crystals; Nanomechanics of Materials and Structures, 2006, 255-261
- [74] Dufresne E.R.; Weitz D.A.; and al; Dynamics of Fracture in Drying Suspensions, langmuir 2006, 22 ,7144-7147
- [75] Routh F.; Lee W., Temperature Dependence of Crack Spacing in Drying Latex Films. Ind. Eng. Chem. 2006, 45, 6996-7001
- [76] Pauchard, L. Patterns caused by buckle-driven delamination in desiccated colloidal gels EUROPHYSICS LETTERS, 2006, 74(1), 188-194
- [77] Qamar N. Y. RHARBI; Effects of the Nanomechanical Properties of Polymer Nanoparticles on Crack Patterns during Drying of Colloidal Suspensions. Macromolecules 2008, 41 5928-5933.
- [78] Şaziye Uğur, Abdelhamid Elaissari, Yves Holl; Film formation from polystyrene– poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) latex blends, Polymer Composites 2006, 27(4), 431-442
- [79] Saziye Uğur, Yves Holl; Fluorescence study of film formation hard/soft latex blends, E. polymers, 2006, 44
- [80] Zhang, C.; Guo Y.; Priestley, R. D. Macromolecule, 2011, 44, 4001.
- [81] Shuo F.; ZhiYun.; L.; BiYun M.; Qing W.; GuoDong L.; HaiYang G.; and FangMing, Z., Soft Matter, 2013, 9, 4614.0
- [82] Rharbi et al va être publié, macromolécules, 2013
- [83] DI Marzio( E.A)- on the second order transition of a rubber, J. of research of NBS. A. physics and chemistry, 58A, P. 611 (1964)
- [84] B. Russel, Weining M., Direct measurements of critical stresses and cracking in thin films of colloid dispersions. PRL 100, 198302 (2008)